

UNIVERSITE DE GENEVE
Département de physique
de la matière condensée

Faculté des sciences

Professeur M. Peter

Corrélation entre propriétés élastiques et susceptibilité magnétique

T H E S E

présentée à la Faculté des sciences de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques

par

Eric WALKER

de Plan-les-Ouates (GE)

THESE No 1576

GENEVE
Imprimerie de la Section de Physique
1973



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545902_0034

UNIVERSITE DE GENEVE

Département de physique
de la matière condensée

Faculté des sciences

Professeur M. Peter

Corrélation entre propriétés élastiques et susceptibilité magnétique

T H E S E

présentée à la Faculté des sciences de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques

par

Eric WALKER

de Plan-les-Ouates (GE)

THESE No 1576

GENEVE

Imprimerie de la Section de Physique

1973

La faculté des sciences, sur le préavis du professeur M. PETER, directeur de thèse, et d'une commission composée des professeurs B. GIOVANNINI et S. STEINEMANN (université de Lausanne) autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont énoncées.

Genève, le 5 juillet 1971

Le Doyen :
Marc VUAGNAT

Thèse N° 1576



REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué dans les laboratoires de l'Institut de Physique de la Matière Condensée de Genève sous la direction du professeur M. Peter à qui va toute ma reconnaissance pour les conseils et le soutien constant qu'il m'a apporté.

Je remercie le professeur S. Steinemann pour ses fructueuses suggestions et discussions ainsi que le professeur B. Giovannini pour sa participation au jury de thèse.

Mes remerciements vont aussi tout particulièrement à mes collègues Ø. Fischer et J. Ortelli pour leur contribution à la réalisation de ce travail.

Enfin je suis reconnaissant à l'Atelier de l'Ecole de Physique pour le soin apporté dans l'exécution de tous les appareils.

Le soutien du Fond National Suisse pour la recherche scientifique a permis ce travail.

TABLE DES MATIERES

Chapitre 1 :	INTRODUCTION	p. 1
Chapitre 2 :	RAPPEL DE QUELQUES NOTIONS D'ELASTICITE	3
2.1.	Le tenseur déformation	3
2.2.	Le tenseur des tensions	3
2.3.	La loi de Hooke généralisée	4
2.4.	Effet de la symétrie sur les constantes élastique	6
2.5.	Constantes élastiques isothermes et adiabatiques	10
2.6.	Constantes élastiques d'un agrégat polycristallin	12
2.7.	Propagation d'ondes élastiques	119
2.8.	Relation entre vitesse du son et température de Debye	24
2.9.	La variation des constantes élastiques avec la température	34
Chapitre 3 :	LES THEORIES ATOMIQUES DES CONSTANTES ELASTIQUES	37
3.1.	Introduction	37
3.2.	Le modèle	38
3.3.	Les métaux alcalins	41
3.4.	Les métaux nobles	45
3.5.	Les métaux polyvalents	49
Chapitre 4 :	THEORIE SUR LES RELATIONS ENTRE ELASTICITE ET SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE	53
4.1.	Introduction	53
4.2.	Relation entre susceptibilité magnétique et module de compression	54
4.3.	Relation entre susceptibilité magnétique et module de cisaillement	63
4.4.	Choix du système	67
Chapitre 5 :	METHODES DE MESURE ET APPAREILLAGE	72
5.1.	Introduction	72
5.2.	Méthode d'excitation par transducteur piézoélectrique	73
5.3.	Méthode d'excitation par magnétostriction	90
Chapitre 6 :	METALLURGIE	97
6.1.	Introduction	97
6.2.	Les alliages polycristallins	97
6.3.	La croissance et l'usinage de monocristaux métalliques	98

Chapitre 7 :	RESULTATS DES MESURES ET DISCUSSIONS	139
7.1.	Introduction	139
7.2.	Vitesse du son dans des alliages Pd-Rh et Pd-Ag sous forme de cylindres épais, polycristallins	140
7.3.	Vitesse du son dans des alliages Pd-Rh et Pd-Ag sous forme de cylindres minces, polycristallins	144
7.4.	Extension aux autres métaux de transition	156
7.5.	Etude d'alliage Pd-Rh et Pd-Ag dopés avec du Fe	157
7.6.	Le système Ni-Rh	161
7.7.	Les constantes élastiques d'alliages Pd-Rh et Pd-Ag monocristallins	162
Chapitre 8 :	CONCLUSIONS	179

Chapitre 1. INTRODUCTION

Les propriétés élastiques de la matière condensée sont aussi intéressantes pour la recherche fondamentale que pour la recherche technologique. Elles sont en effet la conséquence à l'échelle macroscopique des forces interatomiques. L'étude des constantes élastiques et de l'énergie de cohésion d'une substance permet ainsi de se faire une idée de la nature de ces forces.

Dans le cadre d'une théorie microscopique sur l'élasticité des solides les métaux occupent une place très particulière. Le modèle de forces centrales, qui rend assez bien compte des propriétés des cristaux ioniques, covalents et de Van der Waals n'est pas valable pour les métaux du fait de la présence d'un gaz d'électrons plus ou moins libres. La déviation des relations de Cauchy observée dans la plupart des métaux a toujours été attribuée à la contribution du gaz d'électrons à l'élasticité. Cette contribution ne peut pas être mise en évidence par une simple mesure des constantes élastiques d'un métal. Pour la voir, il faut étudier leurs variations en fonction de certains paramètres comme la température ou la concentration d'un alliage.

Le but de ce travail est de chercher expérimentalement s'il existe une corrélation entre les propriétés typiquement due au gaz d'électrons, soit la susceptibilité magnétique ou la chaleur spécifique électronique, et l'élasticité du métal. Une théorie de M. Peter prédit un minimum de compressibilité lorsque la susceptibilité est maximum. Des mesures de O. Belmahi sur le système Pd-Rh, Pd-Ag n'ont pas permis de vérifier avec certitude cette théorie mais elles montrent clairement que l'effet n'est pas grand. Ce système a été choisi parce qu'il présente un maximum de susceptibilité et ses éléments forment des solutions solides à toutes concentrations. L'objectif est donc d'une part d'améliorer la précision de ces mesures d'un facteur 10 au moins et d'autre part de faire croître des monocristaux de ces alliages pour déterminer complètement les propriétés élastiques de ce système.

Après un bref rappel des bases de la théorie de l'élasticité, nous ferons un tour d'horizon des théories microscopiques existantes. Le chapitre 4 sera consacré aux théories de Peter et al. sur

la relation susceptibilité-élasticité. Dans le chapitre 5 nous décrirons les différents appareillages et techniques de mesures mis au point pour la détermination des vitesses du son. Le chapitre 6 traitera de la métallurgie et plus particulièrement de la fabrication des monocristaux orientés. Un dernier chapitre exposera les résultats des mesures et conclusions sur:

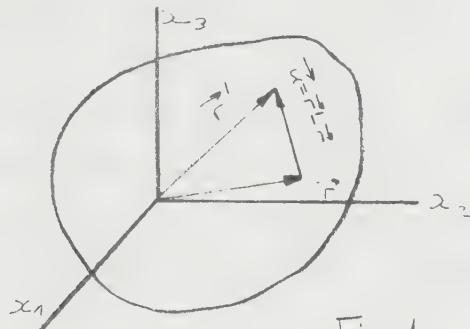
- 1) les gros cylindres polycristallins d'alliages Pd-Rh, Pd-Ag (mesures de Belmahi).
- 2) les fils polycristallins des mêmes alliages (excitation magnétostrictive).
- 3) les monocristaux des mêmes alliages.
- 4) le système Ni-Rh
- 5) le système Pd-Rh, Pd-Ag + impuretés de Fe.

Sont également donnés les résultats des mesures du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température faites à l'aide d'un appareillage construit par R. Keller et J. Ortelli, et de la masse spécifique d'une série d'alliages Pd-Rh , Pd-Ag.

Chapitre 2. Rappel de quelques notions d'élasticité

2.1. Le tenseur déformation

Considérons un solide et un référentiel fixe dans l'espace $x_1 x_2 x_3$.



Sous l'action d'un système de forces extérieures le solide se déforme. La particule qui était au point $\vec{r}$ vient en $\vec{r}'$.

$$\vec{u} = \vec{r}' - \vec{r} = \text{vecteur déplacement}$$

La déformation est complètement définie si on donne le vecteur déplacement de tous les points du solide $\vec{u}(\vec{r})$. Si le vecteur déplacement est petit, le tenseur déformation est défini par

$$u_{ik} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_{(i)}}{\partial x_k} + \frac{\partial u_{(k)}}{\partial x_i} \right) \quad i, k = 1, 2, 3 \quad (1)$$

Remarque: nous noterons $u_{(i)}$ $i = 1, 2, 3$ les composantes du vecteur $\vec{u}$ pour éviter une confusion avec les composantes du tenseur u_{ik} en notation contractée u_i $i = 1$ à 6 (voir paragraphe 2.3).

Ce tenseur a les propriétés suivantes:

- $u_{ik} = u_{ki}$ le tenseur est symétrique et peut être diagonalisé. Il existe ainsi des axes principaux et des valeurs principales.
- Les valeurs principales sont les extensions relatives le long des axes principaux.
- La variation de volume est donnée par la somme des éléments diagonaux.

2.2 Le tenseur des tensions

Un corps non déformé est dans un état d'équilibre thermique c'est à dire que la résultante des forces agissant sur une certaine partie de ce corps est nulle. Quand une déformation

a lieu, l'arrangement des molécules est changé et le corps cesse d'être dans son état d'équilibre original. Des forces prennent naissance qui tendent à remettre le corps en équilibre. Ces forces internes qui prennent naissance quand le corps est déformé sont appelées tensions internes. Les tensions internes sont dues aux forces moléculaires qui sont à très courte portée. Il en résulte que les forces exercées sur une partie quelconque du corps par les parties qui l'environnent agissent seulement sur la surface de cette partie.

Soit ΔF_i les composantes de la force agissant sur l'élément de surface ΔA_j (perpendiculaire à l'axe j). Le tenseur σ_{ik} est défini par

$$\sigma_{ik} = \lim_{\Delta A_j \rightarrow 0} \frac{\Delta F_i}{\Delta A_j} \quad (2)$$

La partie symétrique de σ_{ik} est le tenseur des tensions alors que la partie antisymétrique est le couple résultant. Ce dernier est généralement négligé.

La composante σ_{ik} du tenseur des tensions est donc la i ème composante de la force par unité de surface perpendiculaire à l'axe x_k .

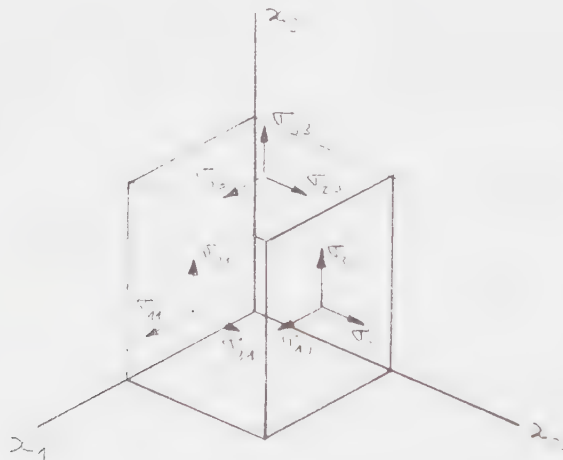


Fig. 2

Les équations d'équilibre d'un corps déformé sont

$$\frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} = 0 \quad (3)$$

2.3 La loi de Hooke généralisée

Cette loi énonce que pour de petites déformations les tensions sont des fonctions linéaires des composantes de la déformation.

$$\overline{\sigma}_{ij} = c_{ijkl} u_{kl} \quad (4)$$

et la relation inverse

$$u_{ij} = s_{ijkl} \overline{\sigma}_{kl} \quad (5)$$

c_{ijkl} = module d'élasticité $i, j, k, l = 1, 2, 3$

s_{ijkl} = constante d'élasticité

Il y a 81 coefficients c_{ijkl} . La symétrie de u_{kl} nous réduit déjà ce nombre à 36. Par un argument thermodynamique, on peut montrer que

$$c_{ijkl} = c_{klij} \quad (6)$$

Ceci réduit encore le nombre des coefficients indépendants de 36 à 21.

Notation contractée:

Les relations $\overline{\sigma}_{ij} = \overline{\sigma}_{ji}$, $u_{kl} = u_{lk}$, $c_{ijkl} = c_{jilk}$ nous permettent de remplacer les 9 paires d'indices ij par 6 indices simples

$$11 \equiv 1 \quad 22 \equiv 2 \quad 33 \equiv 3 \quad 23 \equiv 4 \quad 31 \equiv 5 \quad 12 \equiv 6 \quad (7)$$

On contracte les $\overline{\sigma}_{ik}$ de cette façon, par contre pour les u_{ik} on pose

$$u_{11} \equiv u_1 \quad u_{22} \equiv u_2 \quad u_{33} \equiv u_3 \quad (8)$$

$$\text{et } 2u_{23} \equiv u_4 \quad 2u_{31} \equiv u_5 \quad 2u_{12} \equiv u_6$$

de façon à avoir la même notation que Love. Cela a pour conséquence

$$c_{ijkl} = c_{qr} \quad q, r = 1, 2, 3, 4, 5, 6 \quad (9)$$

mais

$$\begin{aligned} s_{ijkl} &= s_{qr} & q, r &= 1, 2, 3 \\ 2s_{ijkl} &= s_{qr} & q &= 1, 2, 3 \quad r = 4, 5, 6 \\ 4s_{ijkl} &= s_{qr} & q, r &= 4, 5, 6 \end{aligned} \quad (10)$$

La loi de Hooke s'écrit dans la notation contractée

$$\overline{\sigma}_q = c_{qr} u_r \quad q, r = 1, 2, 3, 4, 5, 6 \quad (11)$$

$$u_q = \varepsilon_{qr} r \quad (12)$$

La fonction énergie-déformation:

Si les composantes de la déformation d'un cube unité sont augmentées de u_q à $u_q + du_q$, le travail fait est

$$dW = \nabla_q du_q \quad (13)$$

et en utilisant la loi de Hooke

$$dW = c_{qr} u_r du_q \quad (14)$$

et par intégration

$$W = \frac{1}{2} c_{qr} u_r u_q \quad (15)$$

2.4 Effet de la symétrie sur les constantes élastiques

Nous avons vu qu'il y a dans le cas général 21 constantes élastiques indépendantes. Il en est ainsi du système triclinique où on ne trouve aucun élément de symétrie. L'existence d'éléments de symétrie diminue ce nombre car elle annule certains coefficients et peut conduire à des relations algébriques entre les autres. On arrive à ces relations en considérant un référentiel dont un des axes coïncide avec un des axes de symétrie. Sous une rotation caractérisée par la matrice a_{ij} le tenseur c_{ijkl} se transforme en

$$c'_{ijkl} = a_{im} a_{jn} a_{ko} a_{lp} c_{mnop} \quad (16)$$

En faisant une rotation qui laisse le cristal inchangé, on doit avoir

$$c'_{ijkl} = c_{ijkl} \quad (17)$$

Prenons par exemple le cas de la symétrie cubique qui nous intéresse le plus. Les conditions obtenues de la sorte conduisent à un tenseur des modules élastiques de la forme

$$(c_{qr}) = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{pmatrix} \quad (18)$$

Le tenseur des constantes élastiques a exactement la même forme.

Relations entre modules et constantes d'élasticité en symétrie cubique

En inversant les matrices c_{qr} et s_{qr} on trouve

$$s_{11} = \frac{c_{11} + c_{12}}{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})} \quad (19)$$

$$s_{12} = \frac{-c_{12}}{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})} \quad (20)$$

$$s_{44} = \frac{1}{c_{44}} \quad (21)$$

Les relations inverses sont symétriques, il suffit de faire la substitution $c_{qr} \longleftrightarrow s_{qr}$.

Cas isotrope

Lorsque toutes les directions sont équivalentes, on trouve la relation

$$c_{44} = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}) \quad (22)$$

Anisotropie

La relation (22) nous conduit à définir l'anisotropie d'un cristal à symétrie cubique par le coefficient

$$A = \frac{c_{44}}{\frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})} \quad (23)$$

La relation de Cauchy

Si on suppose que les forces interatomiques sont centrales on obtient, dans le cas cubique, la relation

$$c_{12} = c_{44} \quad (24)$$

Cette relation n'est pas vérifiée dans les métaux comme on peut le vérifier dans le tableau ci-dessous:⁽¹⁾

Element (syst. cubique)	c_{11}	c_{12}	c_{44}	A
	10^{11} dynes/cm ²			
Ag	12,2	9,2	4,46	2,97
Al	10,9	6,3	2,80	1,22
Au	18,9	15,9	4,26	2,84
Cr	35,0	6,8	10,1	0,72
Cu	16,9	12,2	7,54	3,21
Fe	23,0	13,5	11,4	2,40
K	0,457	0,374	0,263	6,34
Li	1,34	1,12	0,96	8,73
Mo	47,0	16,8	10,7	0,71
Na	0,95	0,78	0,62	7,29
Nb	24,6	13,4	2,87	0,51
Ni	24,8	15,3	11,6	2,44
Pb	4,81	4,08	1,46	4,00
Pd	22,7	17,6	7,17	2,81
Ta	26,7	16,1	8,25	1,56
Th	7,53	4,89	4,78	3,62
V	22,8	11,9	4,26	0,78
W	51,5	20,4	15,6	1,00

Tableau 1

Compressibilité et module de compression

$$\text{Compressibilité} \quad K = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \quad (25)$$

$$\text{Module de compression} \quad B = \frac{1}{K} = -V \frac{\partial P}{\partial V} \quad (26)$$

Si W est l'énergie de déformation, (26) est équivalent à

$$B = V \frac{\partial^2 W}{\partial V^2} \quad (27)$$

Pour la symétrie cubique (15) se réduit à

$$W = \frac{1}{2} c_{11} (u_{11}^2 + u_{22}^2 + u_{33}^2) + 2c_{44} (u_{12}^2 + u_{13}^2 + u_{23}^2) + c_{12} (u_{11}u_{22} + u_{11}u_{33} + u_{22}u_{33}) \quad (28)$$

Considérons une compression uniforme

$$u_{11} = u_{22} = u_{33} = \frac{1}{3} \delta \quad u_{12} = u_{13} = u_{23} = 0$$

Il résulte de (27) et (28) que

$$B = \frac{1}{3} (c_{11} + 2c_{12}) \quad (29)$$

Relation contrainte-déformation pour des corps isotropes

Le tenseur des modules élastiques a la forme

$$(c_{qr}) = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(c_{11}-c_{12}) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(c_{11}-c_{12}) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(c_{11}-c_{12}) \end{pmatrix} \quad (30)$$

Il y a donc 2 constantes indépendantes.

En pratique les constantes c_{qr} ne sont pas utilisées pour les matériaux isotropes. On leur préfère le couple de constantes

E = module de Young

G = module de cisaillement

ou le couple

$$\left. \begin{matrix} \lambda \\ \mu \end{matrix} \right\} = \text{coefficients de Lamé}$$

E et G sont définis en écrivant (5) sous la forme

$$\begin{aligned} u_1 &= \frac{1}{E} [\sigma_1 - \nu(\sigma_2 + \sigma_3)] \\ u_2 &= \frac{1}{E} [\sigma_2 - \nu(\sigma_3 + \sigma_1)] \\ u_3 &= \frac{1}{E} [\sigma_3 - \nu(\sigma_1 + \sigma_2)] \\ u_4 &= \frac{1}{G} \sigma_4 \\ u_5 &= \frac{1}{G} \sigma_5 \\ u_6 &= \frac{1}{G} \sigma_6 \end{aligned} \quad (31)$$

où ν est le coefficient de Poisson.

En comparant on trouve

$$s_{11} = \frac{1}{E} \quad (32)$$

$$s_{12} = -\frac{\nu}{E} \quad (33)$$

$$2(s_{11} - s_{12}) = \frac{1}{G} \quad (34)$$

On en déduit la relation

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)} \quad (35)$$

En utilisant les relations inverses on obtient

$$c_{11} = E \frac{1 - \nu}{(1 - 2\nu)(1 + \nu)} \quad (36)$$

$$c_{12} = E \frac{\nu}{(1 - 2\nu)(1 + \nu)} \quad (37)$$

Les constantes de Lamé sont définies en écrivant (4) sous la forme

$$\begin{aligned} \sigma_1 &= (2\mu + \lambda)u_1 + \lambda u_2 + \lambda u_3 \\ \sigma_2 &= \lambda u_1 + (2\mu + \lambda)u_2 + \lambda u_3 \\ \sigma_3 &= \lambda u_1 + \lambda u_2 + (2\mu + \lambda)u_3 \\ \sigma_4 &= \mu u_4 \\ \sigma_5 &= \mu u_5 \\ \sigma_6 &= \mu u_6 \end{aligned} \quad (38)$$

En comparant on a

$$c_{11} = \lambda + 2\mu \quad (39)$$

$$c_{12} = \lambda \quad (40)$$

$$c_{44} = \mu \quad (41)$$

2.5 Constantes élastiques isothermes et adiabatiques

Les déformations d'un cristal sont fonctions des tensions appliquées et de la température. En général on considère 2 cas:

- déformation à température constante
- déformation adiabatique ou à entropie constante

On définira les constantes élastiques isothermes par

$$\begin{aligned} c_{mn}^T &= \left(\frac{\partial \sigma_m}{\partial u_n} \right)_T \\ s_{mn}^T &= \left(\frac{\partial u_m}{\partial T_n} \right)_T \end{aligned} \quad (42)$$

et les constantes élastiques adiabatiques par

$$\begin{aligned} c_{mn}^S &= \left(\frac{\partial \sigma_m}{\partial u_n} \right)_S \\ s_{mn}^S &= \left(\frac{\partial u_m}{\partial T_n} \right)_S \end{aligned} \quad (43)$$

On définit de la même façon les modules de compression isotherme et adiabatique

La thermodynamique permet de trouver une relation entre ces grandeurs. Le résultat pour la symétrie cubique est:

$$c_{11}^S - c_{11}^T = c_{12}^S - c_{12}^T = B_S - B_T = 9 \tilde{\beta}^2 B_T^2 T / c_V = B_T (c_P - c_V) / c_V = (\gamma - 1) B_T \quad (44)$$

$$c_{44}^S - c_{44}^T = 0 \quad (45)$$

et

$$s_{11}^S - s_{11}^T = s_{12}^S - s_{12}^T = - \tilde{\beta}^2 T / c_P \quad (46)$$

$$s_{44}^S - s_{44}^T = 0 \quad (47)$$

avec

- B_S = module de compression adiabatique
- B_T = module de compression isotherme
- $\tilde{\beta}$ = coefficient de dilatation linéaire
- T = température absolue
- c_V = chaleur spécifique à volume constant
- c_P = chaleur spécifique à pression constante
- $\gamma = \frac{c_P}{c_V}$

Ces équations s'appliquent également aux solides isotropes.

Pour un solide $(\gamma - 1) \sim 10^{-2}$ à température ambiante et on s'attend théoriquement que cette valeur décroît à zéro quand $T \rightarrow 0$. Pour le Cu, par exemple, $\gamma - 1 = 0,03$ à 300°K et $0,001$ à 50°K . Ainsi la différence relative entre les valeurs adiabatiques et isothermiques d'une constante élastique est de l'ordre de 10^{-2} ou moins.

2.6 Constantes élastiques d'un agrégat polycristallin

Il existe 2 états possibles pour tout échantillon d'une substance non amorphe.

- état monocristallin
- état polycristallin

Dans l'état monocristallin, l'arrangement régulier des atomes suivant un réseau s'étend sur tout le volume de l'échantillon. Par exemple les plans réticulaires sont limités par la surface du solide comme le montre schématiquement la figure 3.



Fig. 3

Un échantillon polycristallin est un empilement de monocristaux qui peuvent avoir des formes, des dimensions et des orientations quelconques. La figure 4 montre comment on peut se représenter schématiquement cet état.



Fig. 4

Un échantillon constitué de 2 monocristaux est donc déjà dans l'état polycristallin. Cette seconde catégorie représente en fait un nombre infini d'états différents les uns des autres, c'est donc une définition très peu précise. Du point de vue élastique, l'état monocristallin est caractérisé par un certain nombre de constantes suivant la symétrie. Pour l'état polycristallin, le problème est très compliqué car les propriétés élastiques de l'échantillon dépendent de la configuration particulière. Il y a une simplification lorsque la dimension des cristallites est très petite par rapport à l'échantillon et leur orientation aléatoire, c'est à dire que toutes les orientations sont également probables. Dans un tel cas les propriétés ne dépendent plus de la direction; nous dirons que l'échantillon est dans l'état quasi-isotrope caractérisé par 2 constantes élastiques. Le calcul exact de ces 2 constantes à partir des constantes du monocristal

est pratiquement impossible. Cependant il existe un certain nombre d'approximations qui donnent des résultats s'approchant plus ou moins de la réalité. Il est de toute façon difficile d'obtenir cet état quasi-isotrope car on ne peut presque pas éviter une texture ou orientation préférentielle. Nous nous proposons maintenant d'examiner quelques unes de ces méthodes.

a) Méthode de Voigt

Voigt calcule les modules d'élasticité de l'agrégat en prenant la moyenne spatiale des modules d'élasticité des cristallites (c_{qr}), procédé qui est équivalent à supposer que la déformation est uniforme à travers l'assemblage. Il obtient ainsi pour le système cubique:

$$\bar{c}'_{11} = \frac{3}{5} c_{11} + \frac{2}{5} c_{12} + \frac{4}{5} c_{44} \quad (48)$$

$$\bar{c}'_{12} = \frac{1}{5} c_{11} + \frac{4}{5} c_{12} - \frac{2}{5} c_{44} \quad (49)$$

$$\bar{c}'_{44} = \frac{1}{5} c_{11} - \frac{1}{5} c_{12} + \frac{3}{5} c_{44} \quad (50)$$

On vérifie que

$$\bar{c}'_{44} = \frac{1}{2} (\bar{c}'_{11} - \bar{c}'_{12}) \quad (51)$$

et l'agrégat est isotrope aussi longtemps que les propriétés macroscopiques sont concernées.

En introduisant les valeurs moyennes dans les formules (19) et (32), on trouve pour le module de Young

$$E_V = \frac{(\bar{c}'_{11} - \bar{c}'_{12})(\bar{c}'_{11} + 2\bar{c}'_{12})}{\bar{c}'_{11} + \bar{c}'_{12}} \quad (52)$$

soit

$$E_V = \frac{(c_{11} - c_{12} + 3c_{44})(c_{11} + 2c_{12})}{2c_{11} + 3c_{12} + c_{44}} \quad (53)$$

où l'indice V dénote le module dans l'approximation de Voigt.

Connaissant E et G, le module de compression et le coefficient de Poisson peuvent être calculés à partir des relations isotropes:

$$\nu = \frac{E}{2G} - 1 \quad (54)$$

$$B = \frac{EG}{3(3G - E)} \quad (55)$$

b) Méthode de Reuss

Reuss calcule les constantes d'élasticité de l'agrégat $(\bar{s}_{qr})$ en prenant la moyenne spatiale des constantes élastiques des cristallites individuelles (s_{qr}) . Ceci est équivalent à supposer une tension uniforme à travers l'assemblage. Il obtient ainsi pour le système cubique:

$$\bar{s}'_{11} = \frac{1}{5}(3s_{11} + 2s_{12} + s_{44}) \quad (56)$$

$$\bar{s}'_{12} = \frac{1}{5}(s_{11} + 4s_{12} - \frac{1}{2}s_{44}) \quad (57)$$

$$\frac{1}{4} \bar{s}'_{44} = \frac{1}{5}(s_{11} - s_{12} + \frac{3}{4}s_{44}) \quad (58)$$

On vérifie à nouveau que

$$\bar{s}'_{44} = 2(\bar{s}'_{11} - \bar{s}'_{12}) \quad (59)$$

de sorte que l'agrégat est isotrope.

Dans cette approximation le module de Young et le module de cisaillement sont donnés par:

$$\frac{1}{E_R} = \frac{1}{5}(3s_{11} + 2s_{12} + s_{44}) \quad (60)$$

$$\frac{1}{G_R} = \frac{1}{5}(4s_{11} - 4s_{12} + 3s_{44}) \quad (61)$$

où l'indice R dénote le module dans l'approximation de Reuss.

En exprimant E_R et G_R en fonction des modules d'élasticité c_{ik} on trouve:

$$\frac{1}{E_R} = \frac{1}{5} \left[\frac{3(c_{11} + c_{12}) - 2c_{12}}{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})} + \frac{1}{c_{44}} \right] \quad (62)$$

$$\frac{1}{G_R} = \frac{1}{5} \left[\frac{4}{c_{11} - c_{12}} + \frac{3}{c_{44}} \right] = \frac{1}{5} \left(\frac{2}{C'} + \frac{3}{C} \right) \quad (63)$$

où nous avons posé

$$C' = \frac{1}{3}(c_{11} - c_{12}) \quad (64)$$

$$C = c_{44} \quad (65)$$

Pour le module de compression on a

$$\frac{1}{B_R} = 3(s_{11} + 2s_{12}) \quad (66)$$

Dans l'approximation de Voigt on avait

$$3B_V = \bar{c}'_{11} + 2\bar{c}'_{12} = c_{11} + 2c_{12} \quad (67)$$

Comme dans le système cubique

$$c_{11} + 2c_{12} = \frac{1}{s_{11} + 2s_{12}} \quad (68)$$

on a

$$B_V = B_R \quad (69)$$

Enfin on trouve que

$$G_V - G_R = \frac{3}{5} \frac{2c_{44} - (c_{11} - c_{12})}{4c_{44} + 3(c_{11} - c_{12})} \quad (70)$$

La condition d'isotropie $c_{11} - c_{12} = 2c_{44}$ se traduit par

$$G_V = G_R \quad (71)$$

c) Méthode de Hill

A partir de considérations sur l'énergie, Hill a démontré que

$$E_R \leq E_V \quad (72)$$

$$G_R \leq G_V \quad (73)$$

et, à condition qu'une hypothèse statistique soit remplie,

$$E_R \leq E \leq E_V \quad (74)$$

$$G_R \leq G \leq G_V \quad (75)$$

Empiriquement on trouve que la moyenne arithmétique ou la moyenne géométrique entre les modules de Voigt et Reuss donnent un résultat très proche de la valeur mesurée.

d) Méthode de Huber-Schmid-Boas²⁾

Le module de Young est défini par l'équation (32)

$$E = \frac{1}{s_{11}}$$

Même dans le système cubique le module de Young n'est pas isotrope. Il est raisonnable de supposer que le module de Young de l'état quasi-isotrope est la moyenne spatiale de $1/s_{11}$.

$$E_B = \text{val. moy.} \frac{1}{s_{11}} = \text{val. moy.} \frac{1}{s_{11} - 2 \left[(s_{11} - s_{12}) - \frac{1}{2} s_{44} \right] (a_{11}^2 a_{12}^2 + a_{11}^2 a_{13}^2 + a_{12}^2 a_{13}^2)} \quad (76)$$

La variation avec la direction dépend de $(a_{11}^2 a_{12}^2 + a_{11}^2 a_{13}^2 + a_{12}^2 a_{13}^2)$. Cette quantité est nulle pour les directions des axes cubiques (100) et prend sa valeur maximum $1/3$ dans les directions (111). Boas a calculé cette moyenne et donne des graphiques qui permettent de calculer directement E_B .

Le résultat pour le module de Young est

$$E_B = \frac{2 K E_N E_X}{E_N + E_X} \quad (77)$$

où l'indice B indique la valeur dans l'approximation de Boas, E_X est le maximum et E_N le minimum de E pour le matériau monocristallin et K est une fonction de $1 - \left(\frac{E_N}{E_X}\right)$ porté à gauche de la fig. 5a.

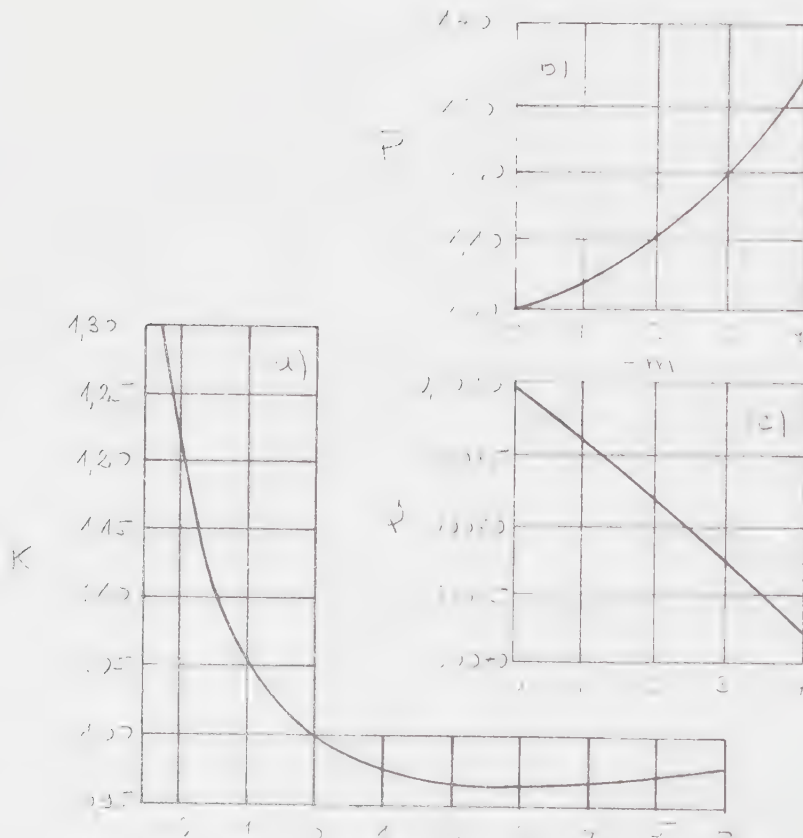


Fig. 5

Une formule similaire est obtenue pour le module de cisaillement d'un assemblage de cristaux cubiques.

$$g_B = \frac{2K G_N G_X}{G_N + G_X} \quad (78)$$

où K est une fonction de $G_X/G_N - 1$ portée à droite de la fig. 5a.

Empiriquement on trouve que l'équation (77) est en accord raisonnable avec les valeurs mesurées sur des matériaux polycristallins alors que les valeurs calculées à partir de (78) sont trop basses. Ceci est attribué par Boas aux effets de l'interaction entre les cristaux individuels. A part quelques orientations spéciales, la torsion des cristaux est accompagnée d'une flexion. Dans un agrégat polycristallin cette flexion sera, dans une certaine mesure, empêchée. Il est par conséquent nécessaire de corriger pour cet effet et, suivant Boas, la valeur corrigée est donnée par:

$$\frac{1}{g_B} = \frac{1}{g_B} - \frac{0.3}{E_X} - \frac{1.7}{E_N} + \frac{\frac{1}{2} \left(\frac{E_X}{E_N} - \frac{E_N}{E_X} \right) + 4}{E_X + E_N} P + \frac{27}{E_X + E_N} \left(\frac{E_X}{E_N} + \frac{E_N}{E_X} - 2 \right) Q \quad (79)$$

où P et Q sont portés dans la fig. 5(b) et 5(c) en fonction de

$$m = - \frac{6(E_X - E_N)}{E_X + E_N} \quad (80)$$

La valeur corrigée G_B est toujours plus grande que g_B , la différence augmentant avec une anisotropie croissante.

Dans le tableau 2 nous avons reporté les valeurs observées et les résultats des calculs dans ces différentes approximations pour certains éléments dont les constantes monocristallines sont données dans le tableau 1. Pour les modules observés nous avons donné les limites dans lesquelles se trouvent toutes les valeurs de la littérature. ⁽³⁾⁽⁴⁾ Par l'incertitude de ces valeurs expérimentales on se rend compte de la difficulté de réaliser l'état quasi-isotrope de sorte qu'il n'est pas possible de se faire une idée exacte sur la validité de ces approximations. Cependant il ressort tout de même que c'est la méthode de Boas qui se rapproche le plus de la réalité.

Element	E_V	E_R	$\frac{E_V + E_R}{2}$	$\sqrt{E_V E_R}$	$E_{obs.}$	G_V	G_R	$\frac{G_V + G_R}{2}$	$\sqrt{G_V G_R}$	$G_{obs.}$	E_B	G_B
	10^{11} dynes/cm ²											
Ag	8,88	6,92	7,90	7,84	$\begin{smallmatrix} 7,75 \\ 8,00 \end{smallmatrix}$	3,28	2,49	2,84	2,86	$\begin{smallmatrix} 2,65 \\ 2,85 \end{smallmatrix}$	7,43	2,82
Al	7,02	6,97	6,99	6,99	$\begin{smallmatrix} 6,97 \\ 7,06 \end{smallmatrix}$	2,60	2,58	2,59	2,59	2,64	6,99	2,58
Au	8,91	7,02	7,97	7,91	7,75	3,16	2,45	2,81	2,78	2,77	6,35	2,68
Cu	14,48	10,95	12,72	12,59	$\begin{smallmatrix} 10,5 \\ 13,0 \end{smallmatrix}$	5,46	4,00	4,73	4,68	$\begin{smallmatrix} 3,8 \\ 4,71 \end{smallmatrix}$	11,75	4,59
Fe	22,32	19,13	20,73	20,66	$\begin{smallmatrix} 19,6 \\ 21,1 \end{smallmatrix}$	8,74	7,31	8,02	7,99	$\begin{smallmatrix} 7,8 \\ 8,4 \end{smallmatrix}$	19,92	7,81
Mo	32,38	31,58	31,98	31,98	32,0	12,46	12,11	12,29	12,28	$\begin{smallmatrix} 14,5 \\ 17 \end{smallmatrix}$	31,72	12,11
Ni	22,92	19,48	21,20	21,13	$\begin{smallmatrix} 20 \\ 21 \end{smallmatrix}$	8,86	7,36	8,11	8,07	7,55	20,22	3,61
Ta	18,93	18,16	18,55	18,54	18,62	7,07	6,75	6,91	6,91	7	18,32	6,81
Pd	14,62	11,64	13,13	13,05	$\begin{smallmatrix} 11,8 \\ 12 \end{smallmatrix}$	5,32	4,16	4,74	4,70	4,41	12,45	4,59
Th	8,52	6,17	7,34	7,25	$\begin{smallmatrix} 6,9 \\ 7,1 \end{smallmatrix}$	3,40	2,33	2,87	2,82	$\begin{smallmatrix} 2,7 \\ 3,2 \end{smallmatrix}$	6,72	2,71
V	12,90	12,73	12,82	12,82	13,0	4,74	4,67	4,70	4,70	4,63	12,77	4,61
W	40,0	40,0	40,0	40,0	40,7	15,58	15,58	15,58	15,58	16,70	40,2	15,61

Tableau 2

2.7. Propagation d'ondes élastiques

Considérons un solide soumis à une déformation élastique et à une force extérieure de densité $\vec{F}$ (force par unité de volume). La i -ème composante de la force totale agissant sur l'élément de volume $dx_1 dx_2 dx_3$ est

$$\left(F_i + \frac{\partial T_{ik}}{\partial x_k} \right) d^3x \quad (81)$$

et les équations de mouvement sont

$$\rho \frac{\partial^2 u_{(i)}}{\partial t^2} = F_i + \frac{\partial T_{ik}}{\partial x_k} \quad i = 1, 2, 3 \quad (82)$$

Etudions la propagation d'ondes élastiques dans un solide libre ($\vec{F} = 0$) en faisant l'approximation $\rho = \text{const.} = \rho_0$, de sorte que le membre de gauche de l'équation (82) est linéaire en $\vec{u}$. Nous considérons pour commencer un solide infini isotrope. Dans ce cas la relation tension-déformation se réduit à

$$T_{ik} = \rho_0 c_{44} (u_{ik} + c_{12} u_{kk} \delta_{ik}) \quad (83)$$

En remplaçant dans l'équation de mouvement (82) on trouve l'équation d'onde

$$\rho_0 \frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial t^2} = c_{44} \nabla^2 \vec{u} + (c_{12} + c_{44}) \text{grad } \Delta \quad (84)$$

avec

$$\Delta = u_{11} + u_{22} + u_{33} = \text{div } \vec{u} \quad (85)$$

Elle montre que les ondes pour lesquelles les éléments du solide subissent une déformation sans changement de volume voyagent avec la vitesse

$$V_t = \left(\frac{c_{44}}{\rho_0} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{G}{\rho_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (86)$$

On appelle ces ondes isovolumiques ou de cisaillement. En prenant le rotationnel de chaque terme dans (84), nous observons que la rotation $\vec{\varphi} = \frac{1}{2} \text{rot } \vec{u}$ associée avec un $\vec{u}$ quelconque satisfait l'équation d'onde

$$\rho_0 \frac{\partial^2 \vec{\varphi}}{\partial t^2} = c_{44} \nabla^2 \vec{\varphi} \quad (87)$$

et voyage donc à travers le solide avec la vitesse donnée par (86).

Nous considérons ensuite le cas où $\vec{u}$ est tel que $\vec{\varphi} = 0$ en tout point. Alors, en utilisant l'identité vectorielle

$$\text{grad div} = \text{rot rot} + \nabla^2 \quad (88)$$

(84) se réduit à

$$\rho_0 \frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial t^2} = (c_{12} + 2c_{44}) \nabla^2 \vec{u} \quad (89)$$

Les ondes gouvernées par (89) voyagent avec la vitesse

$$V_L = \sqrt{(c_{12} + 2c_{44})/\rho_0} = \sqrt{(B + \frac{4}{3}G)/\rho_0} \quad (90)$$

On les appelle "ondes irrotationnelles". Si nous prenons la divergence de (84) nous obtenons

$$\rho_0 \frac{\partial^2 \Delta}{\partial t^2} = (c_{12} + 2c_{44}) \nabla^2 \Delta \quad (91)$$

qui montre que la dilatation associée à un $\vec{u}$ quelconque voyage avec la vitesse v_L . Pour cette raison les ondes irrotationnelles sont communément appelées "ondes de dilatation". Cependant on peut remarquer que la déformation qui lui est associée n'est pas une dilatation pure; ceci est évident du fait que l'expression pour leur vitesse contient le module de compression et le module de cisaillement.

Nous pouvons montrer que pour un milieu infini isotrope, les ondes irrotationnelles et de cisaillement se propagent indépendamment l'une de l'autre et que ces deux ondes sont les seuls types de mouvement ondulatoire possibles. Dans ce but nous avons besoin de deux relations de l'analyse vectorielle. Premièrement, un vecteur quelconque $\vec{s}$ peut être uniquement décomposé (à une constante additive près) en deux composantes s_1 et s_2 telles que

$$\vec{s} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2 \quad \text{et} \quad \text{div } \vec{s}_1 = \text{rot } \vec{s}_2 = 0 \quad (92)$$

Deuxièmement, si la divergence et le rotationnel d'un vecteur s'annulent en tous points alors le vecteur est indépendant des coordonnées spatiales et, pour notre but, peut être pris égal à zéro.

En remplaçant (92) dans (84) et en utilisant (88) nous obtenons

$$\square_1 \vec{u}_1 + \square_2 \vec{u}_2 = 0 \quad (93)$$

où

$$\square_1 \equiv \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \frac{c_{44}}{\rho_0} \nabla^2 \quad \square_2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \frac{c_{12} + 2c_{44}}{\rho_0} \nabla^2 \quad (94)$$

Il vient de (92) et (93) que

$$\operatorname{div} \square_1 \vec{u}_1 = \operatorname{rot} \square_1 \vec{u}_1 = \operatorname{div} \square_2 \vec{u}_2 = \operatorname{rot} \square_2 \vec{u}_2 = 0 \quad (95)$$

d'où

$$\square_1 \vec{u}_1 = 0 \quad \square_2 \vec{u}_2 = 0 \quad (96)$$

Par conséquent (84) est équivalente à deux équations d'onde indépendantes, une pour $\vec{u}_1$ et l'autre pour $\vec{u}_2$. Elles ne peuvent être satisfaites par $\vec{u}$ que de deux façons: soit la vitesse de propagation $v = v_t$ et $\vec{s}_2 = 0$ ou $v = v_l$ et $\vec{s}_1 = 0$. La première solution représente une onde de cisaillement et la dernière une onde de dilatation.

Considérons une onde plane se propageant dans la direction $\vec{k}$

$$\vec{u} = u_0 \vec{e} \exp \{ i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{x}) \} \quad (97)$$

où $\vec{e}$ est un vecteur unité le long de $\vec{u}$.

Si l'onde est dilatationnelle, $\operatorname{rot} \vec{u} = \vec{u} \times \vec{k} = 0$, de sorte que $\vec{u} // \vec{k}$

Pour une onde de cisaillement, $\operatorname{div} \vec{u} = \vec{u} \cdot \vec{k} = 0$ et $\vec{e} \perp \vec{k}$.

Ainsi une onde plane dilatationnelle est une onde longitudinale et une onde plane de cisaillement, une onde transverse.

Milieu infini anisotrope

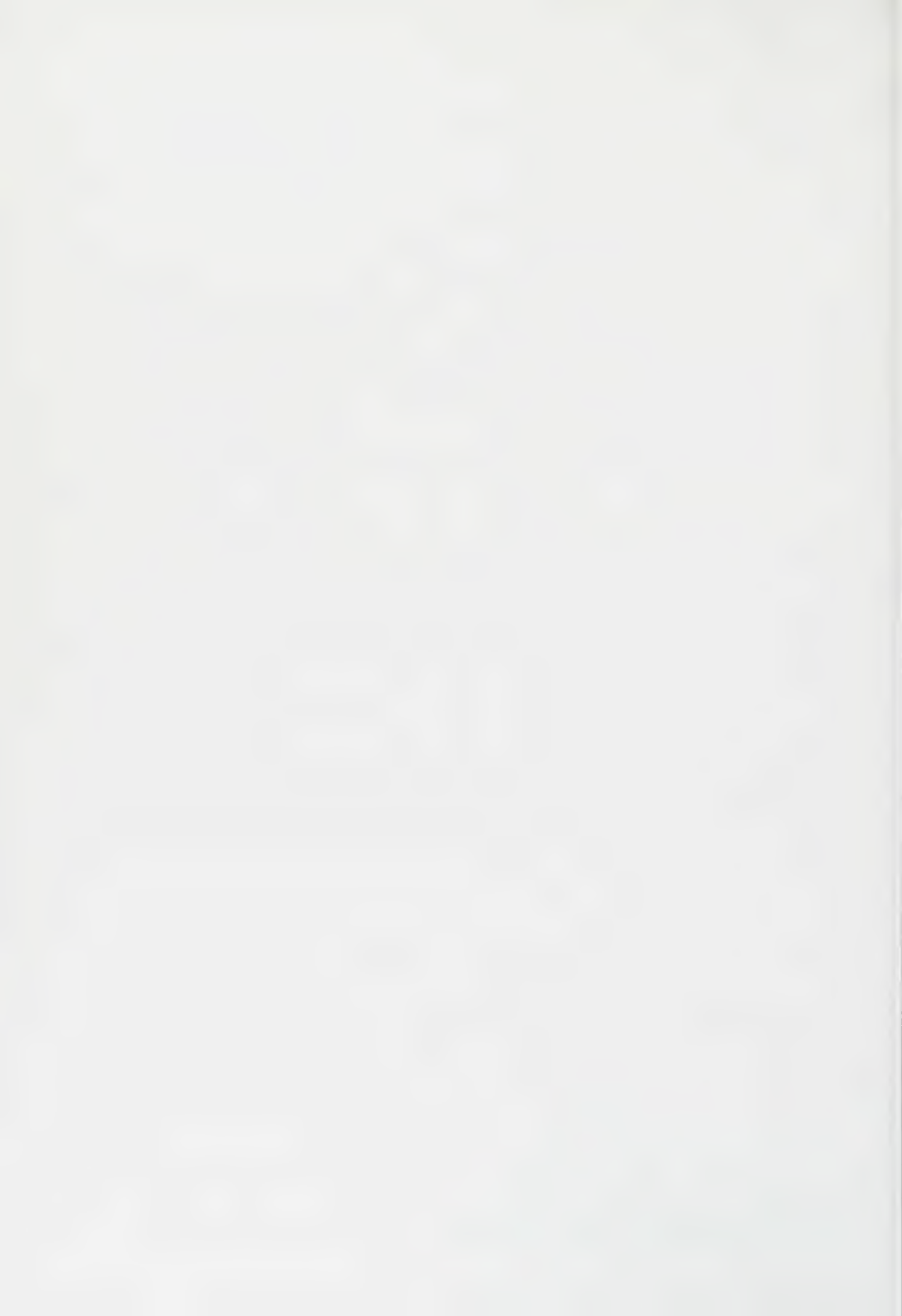
Contrairement au cas du milieu infini isotrope, discuté ci-dessus, une onde se propageant dans un milieu infini anisotrope n'est en général ni une onde de cisaillement pur ni une onde irrotationnelle pure. Nous considérons seulement le cas d'un cristal de symétrie cubique. Dans ce cas

$$\begin{aligned} \nabla_m &= c_{12} \Delta + (c_{11} - c_{12}) u_m & \text{pour } m = 1, 2, 3 \\ \nabla_m &= c_{44} u_m & \text{pour } m = 4, 5, 6 \end{aligned} \quad (98)$$

En remplaçant (98) dans (82) nous obtenons

$$\begin{aligned} \rho_0 \frac{\partial^2 u_{(1)}}{\partial t^2} &= c_{44} \nabla^2 u_{(1)} + (c_{12} + c_{44}) \frac{\partial \Delta}{\partial x_1} + (c_{11} - c_{12} - 2c_{44}) \frac{\partial^2 u_{(1)}}{\partial x_1^2} \\ \rho_0 \frac{\partial^2 u_{(2)}}{\partial t^2} &= c_{44} \nabla^2 u_{(2)} + (c_{12} + c_{44}) \frac{\partial \Delta}{\partial x_2} + (c_{11} - c_{12} - 2c_{44}) \frac{\partial^2 u_{(2)}}{\partial x_2^2} \\ \rho_0 \frac{\partial^2 u_{(3)}}{\partial t^2} &= c_{44} \nabla^2 u_{(3)} + (c_{12} + c_{44}) \frac{\partial \Delta}{\partial x_3} + (c_{11} - c_{12} - 2c_{44}) \frac{\partial^2 u_{(3)}}{\partial x_3^2} \end{aligned} \quad (99)$$

Si nous substituons l'expression (97) pour une onde plane dans (99) et que



nous notons les cosinus directeurs de $\vec{e}$ et $\vec{k}$ par (e_1, e_2, e_3) et (L_1, L_2, L_3) respectivement, nous obtenons

$$\begin{aligned} (D_{11} - \rho_0 v^2) e_1 + D_{12} e_2 + D_{13} e_3 &= 0 \\ D_{12} e_1 + (D_{22} - \rho_0 v^2) e_2 + D_{23} e_3 &= 0 \\ D_{13} e_1 + D_{23} e_2 + (D_{33} - \rho_0 v^2) e_3 &= 0 \end{aligned} \quad (100)$$

où

$$\begin{aligned} D_{11} &= (c_{11} - c_{44}) L_1^2 + c_{44} \\ D_{12} &= (c_{12} + c_{44}) L_1 L_2 \\ D_{22} &= (c_{11} - c_{44}) L_2^2 + c_{44} \\ D_{33} &= (c_{11} - c_{44}) L_3^2 + c_{44} \\ D_{13} &= (c_{12} + c_{44}) L_1 L_3 \\ D_{23} &= (c_{12} + c_{44}) L_2 L_3 \end{aligned} \quad (101)$$

On a une solution non triviale si

$$\begin{vmatrix} D_{11} - \rho_0 v^2 & D_{12} & D_{13} \\ D_{12} & D_{22} - \rho_0 v^2 & D_{23} \\ D_{13} & D_{23} & D_{33} - \rho_0 v^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (102)$$

C'est une équation cubique en v^2 . Pour une direction de propagation donnée, ses racines fournissent en général trois vitesses possibles et donc trois ondes. Les valeurs de e_1, e_2, e_3 correspondant à une racine donnée sont en général telles que l'onde n'est ni purement longitudinale ni purement transversale. Cependant, si la direction de propagation est le long d'une direction principale du cristal cubique, c'est à dire le long d'une arête ou la diagonale d'une face ou la diagonale du cube, alors une des ondes correspond à une onde longitudinale et les deux autres à des ondes transversales.

1) Direction de propagation (100)

$$L_1 = 1 \quad L_2 = L_3 = 0 \quad \text{donnent}$$

$$\rho_0 v_l^2 = c_{11} \quad (103)$$

et

$$\rho_0 v_t^2 = c_{44} \quad (\text{deux solutions confondues})$$

La première solution donne $e_1 = 1, e_2 = e_3 = 0$, c'est l'onde longitudinale.

La deuxième solution donne $e_1 = 0, e_2, e_3$ quelconques, les deux ondes transversales se propagent à la même vitesse.

2) Direction de propagation (110)

$$L_1 = \frac{1}{2} \quad L_2 = \frac{1}{2} \quad L_3 = 0 \quad \text{donnent}$$

$$\begin{aligned} \rho_0 v_l^2 &= \frac{1}{2} (c_{11} + c_{12} + 2c_{44}) \\ \rho_0 v_{t_1}^2 &= \frac{1}{2} (c_{11} - c_{12}) \\ \rho_0 v_{t_2}^2 &= c_{44} \end{aligned} \quad (104)$$

$\rho_0 v_l^2$ correspond à $e_1 = e_2 = \frac{1}{2}, e_3 = 0$ c'est une onde longitudinale

$\rho_0 v_{t_1}^2$ correspond à $e_1 = \frac{1}{2}, e_2 = -\frac{1}{2}, e_3 = 0$ c'est une onde transversale polarisée perpendiculairement à l'axe (100)

$\rho_0 v_{t_2}^2$ correspond à $e_1 = e_2 = 0, e_3 = 1$ c'est une onde transversale polarisée parallèlement à l'axe (100)

3) Direction de propagation (111)

$$L_1 = L_2 = L_3 = \frac{1}{3} \quad \text{donnent}$$

$$\begin{aligned} \rho_0 v_l^2 &= \frac{1}{3} (c_{11} + 2c_{12} + 4c_{44}) \\ \left. \begin{aligned} \rho_0 v_{t_1}^2 \\ \rho_0 v_{t_2}^2 \end{aligned} \right\} &= \frac{1}{3} (c_{11} - c_{12} + c_{44}) \end{aligned} \quad (105)$$

$\rho_0 v_l^2$ correspond à $e_1 = e_2 = e_3 = \frac{1}{3}$, c'est une onde longitudinale

$\rho_0 v_{t_1}^2$ et $\rho_0 v_{t_2}^2$ correspondent à e_1, e_2, e_3 quelconques mais tels que $e_1 + e_2 + e_3 = 0$. Les deux ondes transversales se propagent à la même vitesse.

On constate que seule la propagation dans la direction (110) donne trois

vitesse non dégénérées et permet ainsi à elle seule de déterminer les trois constantes élastiques.

Propagation dans un milieu fini

La vitesse de propagation des ondes élastiques dans un milieu fini dépend du mode de transmission, de la fréquence d'excitation, des constantes élastiques et des dimensions de l'échantillon. Le problème est très complexe pour une forme et une fréquence arbitraire mais les modes se simplifient considérablement si une des dimensions du solide devient grande par rapport aux deux autres ou devient très différente de la longueur d'onde. Dans nos expériences, nous avons utilisé deux types caractéristiques d'échantillons cylindriques:

a) des cylindres épais



L'excitation est faite à l'aide de quartz collés sur les faces extrêmes.

La fréquence est de 10 Mc/s ce qui, pour une vitesse de 3.000 m/s, correspond à une longueur d'onde de 0,3 mm. Le diamètre du barreau est donc beaucoup plus grand que la longueur d'onde.

Dans ces conditions, McSkimin⁵⁾ a montré, à l'aide des équations de Pochhammer-Chree, qu'une impulsion d'onde longitudinale ou transversale se propage à une vitesse très proche de celle en milieu infini. Nous avons donc calculé les constantes élastiques à partir des équations (104) comme cela est la coutume. La vitesse dans les solides infinis dépendant très peu de la fréquence les impulsions ne sont pratiquement pas déformées.

b) des cylindres minces



L'excitation est faite à l'aide d'un fil magnétostrictif collé tangentiellement au cylindre ou pressé contre une face extrême (voir chapitre 5).

La fréquence est de l'ordre de 100 kc/s ce qui correspond à une longueur d'onde de 2 cm.

Le diamètre du barreau est donc beaucoup plus petit que la longueur d'onde.

On excite ainsi des ondes torsionnelles qui se propagent sans dispersion à la vitesse⁶⁾

$$v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (106)$$

et d'ondes extensionnelles dont la vitesse est donnée, en première approximation par

$$v_1 = \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (107)$$

Une meilleure approximation serait

$$v_1' = v_1 \left(1 - \frac{\pi^2 m^2 a^2}{\lambda^2} \right) \quad (108)$$

où m est le coefficient de Poisson et a le rayon du barreau.

En calculant le module de Young à l'aide de l'expression (107) nous avons donc négligé une légère correction de l'ordre de 1 % difficile à évaluer avec précision en raison de la forme complexe de nos impulsions. La formule pour v_1' prédit en outre des distorsions dispersives pour la propagation de nos impulsions. Etant donné la valeur de a/λ , ces distorsions ne se faisaient remarquer qu'à partir de la 15^{ème} réflexion de sorte que l'utilisation de la formule (107) est compatible avec la précision de nos mesures.

2.8. Relation entre vitesse du son et température de Debye

La température de Debye est un paramètre important du solide. On la trouve dans les équations qui décrivent les propriétés du solide dues aux vibrations atomiques⁷⁾.

Dans la théorie de Debye sur la chaleur spécifique elle est donnée par

$$\Theta_D^3 = \frac{9 N}{4 \pi V} \left(\frac{h}{k} \right)^3 \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right)^{-1} \quad (109)$$

avec

V = volume molaire

h = constante de Plank

k = constante de Boltzman

N = nombre d'Avogadro

v_t = vitesse du son transversale en milieu infini

v_l = " " " longitudinale " " "

Rappelons les hypothèses qui conduisent à cette formule:

- le milieu est continu et isotrope.
- le spectre est déterminé par le nombre d'ondes stationnaires possibles dans le solide.
- la vitesse du son est indépendante de la fréquence.

Pour un milieu non isotrope la vitesse du son dépend de la direction. Dans ce cas on moyenne les vitesses dans les différentes directions et la formule (109) devient

$$\Theta_0 = \frac{h}{k} \left(\frac{9}{4} \frac{N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} v_m \quad (110)$$

avec

$$v_m = \left(\sum_{i=1}^3 \int \frac{1}{v_i^3} \frac{d\Omega_i}{4\pi} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (111)$$

Cette intégrale ne peut être que calculée numériquement ou par des méthodes d'approximations. On peut, par exemple, moyenner non pas sur les vitesses mais sur les constantes élastiques et utiliser les approximations de Voigt et Reuss que nous avons vues au paragraphe 2.6. On calculera donc la température de Debye à l'aide de la formule (109) où v_t et v_l sont alors les vitesses transversale et longitudinale dans l'état quasi-isotrope (polycristallin sans texture). Elles sont reliées aux modules de compression et de cisaillement polycristallin par

$$\rho v_l^2 = B + \frac{4}{3} G \quad \rho v_t^2 = G \quad (112)$$

La mesure des vitesses longitudinale et transversale sur des cylindres épais (voir 2.7.) devrait permettre de calculer la température de Debye. Cependant, nous verrons au chapitre 5 que cette mesure est rendue difficile à cause des interférences produites par les cristallites. Il est préférable de mesurer les constantes élastiques monocristallines et de calculer le module de compression et de cisaillement de l'état polycristallin quasi-isotrope à l'aide des approximations de Voigt et Reuss. En nous restreignant toujours au système cubique rappelons que

$$B_R = B_V = B = \frac{1}{3}(c_{11} + c_{12}) \quad (113)$$

$$5G_V = c_{11} - c_{12} + 3c_{44} \quad (114)$$

$$\frac{5}{G_R} = \frac{4}{c_{11} - c_{12}} + \frac{3}{c_{44}} \quad (115)$$

Si on introduit les variables

$$s = \frac{c_{11} - c_{44}}{c_{12} + c_{44}} \quad (116)$$

$$t = \frac{c_{12} - c_{44}}{c_{44}} \quad (117)$$

$$g = 4 - 3t + 6s + 3st \quad (118)$$

alors on peut montrer que

$$B = c_{44} \left(\frac{g+5}{9} + t \right) \quad (119)$$

$$5G_R = c_{44} \left(\frac{g+5}{3} \right) \quad (120)$$

$$\frac{G_V}{5} = c_{44} \left(\frac{g-4}{3g} \right) \quad (121)$$

D'autre part nous avons vu que la moyenne arithmétique ou géométrique entre les modules de Voigt et Reuss donne un résultat très proche de la valeur mesurée. Si nous utilisons les relations (112) et l'approximation $2G = G_R + G_V$ dans (109) nous avons

$$\Theta_o^3(D) = \lambda F_1(s, t) \quad (122)$$

où

$$\lambda = \frac{9}{4\pi V} \left(\frac{h}{k} \right)^3 \left(\frac{c_{44}}{g} \right)^{3/2} \frac{9}{18 + \sqrt{3}} \quad (123)$$

$$F_1 = \frac{18 + \sqrt{3}}{9} \left\{ \frac{2}{A_1^{3/2}} + \frac{1}{(A_2 + \frac{4}{3}A_1)^{3/2}} \right\}^{-1} \quad (124)$$

$$A_1 = \frac{g^2 + 30g - 100}{30g} \quad (125)$$

$$A_2 = \frac{g+5}{9} + t \quad (126)$$

Ces expressions sont introduites pour une comparaison avec la méthode de de Launay décrite ci-dessous.

Avec $G = \sqrt{G_R G_V}$ nous obtenons

$$\Theta_o^3(D) = \lambda F_2(s, t) \quad (127)$$

$$F_2 = \frac{18 + \sqrt{3}}{2} \left\{ \frac{2}{B_1^{3/2}} + \frac{1}{(B_2 + \frac{4}{3}B_1)^{3/2}} \right\}^{-1} \quad (128)$$

$$B_1 = \sqrt{\frac{(g-4)(g+5)}{9g}} \quad B_2 = A_2 \quad (129)$$

Cette méthode simple, basée sur une théorie élémentaire, donne malgré tout une valeur remarquablement proche de la valeur expérimentale donnée par la chaleur spécifique.

La méthode de Houston^{8a)}

La méthode de Houston permet de trouver une expression analytique approximative pour calculer v_m selon (111). Elle est applicable lorsqu'on connaît la valeur d'une fonction dans certaines directions de symétrie, comme c'est

le cas pour la vitesse du son. Elle est basée sur le développement en série de fonctions harmoniques cubiques.

Dans le calcul de la température de Debye, on a l'intégrale

$$J = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} I(\theta, \varphi) \sin \theta \, d\theta \, d\varphi \quad (130)$$

avec

$$I = \sum_i \{ v_i(\theta, \varphi) \}^3 \quad (131)$$

Les v_i sont les vitesses des trois ondes élastiques dans la direction donnée (θ, φ) .

La température de Debye est reliée à J par l'équation

$$\theta = \left(\frac{h}{k}\right) \left(\frac{9N}{V}\right)^{1/3} J^{-1/3} \quad (132)$$

On peut résoudre l'équation séculaire (102) pour les 6 directions

A	(100)
B	(110)
C	(111)
D	(210)
E	(211)
F	(221)

Les valeurs de I dans ces directions sont données par

$$\begin{aligned} I_A &= \int^{3/2} \left\{ 2(c_{44})^{-3/2} + (c_{44} + \alpha)^{-3/2} \right\} \\ I_B &= \int^{3/2} \left\{ (c_{44})^{-3/2} + (c_{44} + \frac{1}{2}[\alpha - \beta])^{-3/2} + (c_{44} + \frac{1}{2}[\alpha + \beta])^{-3/2} \right\} \\ I_C &= \int^{3/2} \left\{ 2(c_{44} + \frac{1}{3}[\alpha - \beta])^{-3/2} + (c_{44} + \frac{1}{3}[\alpha + 2\beta])^{-3/2} \right\} \\ I_D &= \int^{3/2} \left\{ (c_{44})^{-3/2} + (c_{44} + \frac{1}{2}\alpha + \frac{1}{10}[9\alpha^2 + 16\beta^2]^{1/2})^{-3/2} \right. \\ &\quad \left. + (c_{44} + \frac{1}{2}\alpha - \frac{1}{10}[9\alpha^2 + 16\beta^2]^{1/2})^{-3/2} \right\} \\ I_E &= \int^{3/2} \left\{ (c_{44} + \frac{1}{6}[\alpha - \beta])^{-3/2} + (c_{44} + \frac{1}{12}[5\alpha + \beta] \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{12}[9\alpha^2 + 33\beta^2 - 6\alpha\beta]^{1/2})^{-3/2} + (c_{44} + \frac{1}{12}[5\alpha + \beta] \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{12}[9\alpha^2 + 33\beta^2 - 6\alpha\beta]^{1/2})^{-3/2} \right\} \end{aligned}$$

$$I_F = \int^{3/2} \left\{ (c_{44} + \frac{4}{9} [\alpha - \beta])^{-3/2} + (c_{44} + \frac{1}{18} [5\alpha + 4\beta])^{-3/2} + \frac{1}{18} [\alpha - \beta]^{-3/2} + (c_{44} + \frac{1}{18} [5\alpha + 4\beta] - \frac{1}{18} [3\alpha^2 + 48\beta^2 + 24\alpha\beta]^{1/2})^{-3/2} \right\}$$

avec

$$\alpha = c_{11} - c_{44} \quad \beta = c_{12} + c_{44}$$

En tenant compte de ces 6 valeurs, une bonne approximation de J est donnée par

$$J = \frac{4}{1081080} (117603 I_A + 76544 I_B + 17496 I_C + 381250 I_D + 311040 I_E + 177147 I_F) \quad (134)$$

Toutes ces méthodes que nous venons de voir sont donc basées sur le modèle de Debye. Il existe, à notre connaissance, qu'une seule autre méthode basée sur un modèle un peu plus réaliste du cristal. C'est la méthode de de Launay que nous allons décrire ci-dessous et qui est employée par tous les gens qui calculent des température de Debye à partir des constantes élastiques.

La méthode de de Launay ^{8b)}

De Launay décrit un métal monoatomique cubique par un réseau de ions ponctuels baignant dans un gaz d'électrons. Il considère des forces centrales proportionnelles à la variation de distance entre les premiers et seconds voisins. Pour obtenir une relation entre les constantes de forces et les constantes élastiques, il prend la limite des grandes longueurs d'ondes et compare l'équation séculaire avec l'équation séculaire acoustique (102). Si on ne tient pas compte du gaz d'électrons, on trouve que les équations séculaires sont compatibles seulement si $c_{12} = c_{44}$ c'est à dire si la relation de Cauchy est vérifiée. Fuchs⁹⁾ a attribué la déviation des relations de Cauchy à la présence du gaz d'électrons. De Launay suppose que ce gaz est un milieu continu avec un module de compression B_e et un module de cisaillement nul. Aux fréquences acoustiques, les électrons suivent les ions pour éviter la formation de charges spatiales. Le gaz d'électrons subit donc les mêmes variations de volume que le solide.

La compressibilité d'un gaz d'électrons libres, due à la variation d'énergie cinétique des électrons avec le volume, est du même ordre de grandeur que les constantes élastiques mesurées. On peut montrer en effet que

$$B_e = \frac{2}{3} \frac{N n_o \xi_o}{V} \quad (135)$$

avec

V = volume atomique

N = nombre d'Avogadro

n_o = nombre d'électrons par atome

ξ_o = énergie de Fermi

Avec les valeurs

$$n_o \xi_o = 6 \text{ eV}$$

$$V = 10 \text{ cm}^3$$

$$\text{on trouve } B_e = 0,24 \cdot 10^{11} \text{ N/m}^2$$

Le Pd, par exemple, a une compressibilité de $2 \cdot 10^{11} \text{ N/m}^2$.

Puisque ce gaz ne résiste pas au cisaillement, il affectera seulement les ondes longitudinales. La compressibilité totale étant la somme de la compressibilité du réseau et du gaz d'électrons on aura, par exemple, pour la vitesse longitudinale dans la direction (100)

$$\rho v^2 = (c_{11})_{\text{rés.}} + B_e \quad (136)$$

Pour tenir compte de ce gaz d'électrons dans l'équation séculaire, de Launay décompose l'onde plane dans sa partie longitudinale et transversale. Dans le modèle sans gaz d'électrons, on a les constantes de forces α_1 pour les premiers voisins et α_2 pour les seconds. En tenant compte du gaz d'électrons, on a les constantes α_1, α_2 pour la partie transversale et α_1', α_2' pour la partie longitudinale. La comparaison de l'équation séculaire dans la limite des grandes longueurs d'ondes avec l'équation séculaire acoustique (102) donne les relations

$$\alpha_1 = a c_{44} \quad (137)$$

$$\alpha_2 = \frac{a}{4} (c_{11} - c_{12} - c_{44}) \quad (138)$$

$$\alpha_1' = \frac{a}{3} (c_{12} + 2c_{44}) \quad (139)$$

$$\alpha_2' = \alpha_2 + (\alpha_1' - \alpha_1)/4 \quad (140)$$

$\alpha_1, \alpha_2, \alpha_1', \alpha_2'$ ne sont pas indépendant puisque nous n'avons que 3 constantes élastiques.

On voit donc que

$$c_{12} - c_{44} = 3(\alpha_1' - \alpha_1)/a \quad (141)$$

Il n'y a donc plus de relation de Cauchy dans ce modèle.

En prenant une onde longitudinale dans la direction (100) on trouve

$$B_e = c_{12} - c_{44} \quad (142)$$

La déviation de la relation de Cauchy est égale au module de compression du gaz d'électrons.

Il est intéressant de calculer le nombre d'électrons libres par atome pour les éléments monovalents à partir des mesures de la vitesse du son et des données qui peuvent être obtenues par des mesures de rayons X mous.

Pour le cuivre, Gyorgy et Harvey¹⁰⁾ ont déterminé que la largeur de la partie occupée de la bande de conduction est de $7,1 \pm 0,5$ eV.

On trouve alors avec les constantes élastiques

$$c_{12} = 1,249 \cdot 10^{12} \text{ dynes/cm}^2$$

$$c_{44} = 0,818 \quad "$$

et les équations (135), (142)

$$n_0 = 0,73$$

une valeur raisonnable pour le cuivre.

L'équation séculaire permet en principe de calculer la fonction de distribution $g(\nu)$ puisque $g(\nu)d\nu$ est le nombre de modes avec une fréquence comprise entre ν et $\nu + d\nu$

$$g(\nu) = \frac{\nu}{2\pi} \int_0^{4\pi} k^2 d\Omega \quad (143)$$

L'équation séculaire donne $k(\theta, \phi)$.

Pour une température quelconque, $g(\nu)$ ne peut être déterminé que numériquement. A basse température seuls les premiers modes sont excités ($k \cong 0$) et une méthode semi-analytique peut être utilisée.

En écrivant l'équation séculaire comme une équation algébrique en ν^2 on peut développer celle-ci en une série de puissances de k^2 , où les coefficients sont des fonctions des cosinus directeurs de $\vec{k}$.

$$\nu^2 = a_1 k^2 + a_2 k^4 + \dots \quad (144)$$

Pour un réseau cubique isotrope a_1 peut être trouvé analytiquement. Dans le cas anisotrope a_1 doit être calculé numériquement pour un grand nombre de directions dans l'espace $\vec{k}$.

La série (144) peut être inversée

$$k^2 = b_1 \nu^2 + b_2 \nu^4 + \dots \quad (145)$$

A partir de (143) on obtient $g(\nu)$ sous la forme d'une série de puissance de ν^2

$$g(\nu) = c_1 \nu^2 + c_2 \nu^4 + \dots = \sum_1^n c_n \nu^{2n} \quad (146)$$

Lorsqu'on a obtenu $g(\nu)$, on calcule l'énergie à partir de

$$E = \int_0^{\nu_D} \frac{g(\nu) d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (147)$$

$$3N = \int_0^{\nu_D} g(\nu) d\nu \quad (148)$$

et la chaleur spécifique est donnée par

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad (149)$$

On arrive au résultat

$$C_V = \left(\frac{h}{2} \right) \sum_1^n c_n B_{n+1} (2\pi)^{2n+2} T^{2n+1} \left(\frac{k}{h} \right)^{2n+2} \quad (150)$$

B_n étant le nième nombre de Bernoulli ($B_1 = \frac{1}{6}$, $B_2 = \frac{1}{30}$, $B_3 = \frac{1}{42}$, etc.)

Dans la limite $T \rightarrow 0^\circ K$,

$$C_V \rightarrow \left(\frac{h}{2} \right) c_1 \left(\frac{1}{30} \right) (2\pi)^4 \left(\frac{k}{h} \right)^4 T^3 \quad (151)$$

La comparaison avec la loi en T^3 donne

$$\Theta_o^3 = \frac{9 R h^3}{c_1 k^4} \quad (152)$$

Si on retient seulement le premier terme de (146), on trouve la température de Debye à température 0. De Launay a calculé numériquement c_1 et donne une table qui permet de calculer θ_o à partir de la formule

$$\Theta_o^3 = \frac{9 N}{4 \pi V} \left(\frac{h}{k} \right)^3 \left(\frac{c_{44}}{\rho} \right)^{3/2} \frac{9}{18 + \sqrt{3}} f(s, t) \quad (153)$$

avec

$$s = \frac{c_{11} - c_{44}}{c_{12} + c_{44}} \quad t = \frac{c_{12} - c_{44}}{c_{44}} \quad (154)$$

TABLE 3 THE FACTOR f FOR THE BCC AND FCC LATTICES

$s \backslash t/t_m$	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
0.9	0.9382	0.9225	0.8738	0.8117	0.7413	0.6637	0.5785	0.4841	0.3775	0.2499
0.8	0.8724	0.8413	0.7955	0.7399	0.6767	0.6064	0.5288	0.4428	0.3453	0.228
0.7	0.8019	0.7654	0.7207	0.6692	0.6116	0.5479	0.4778	0.4000	0.3122	0.2071
0.6	0.7260	0.6883	0.6455	0.5978	0.5455	0.4882	0.4254	0.3561	0.2781	0.1849
0.5	0.6437	0.6072	0.5674	0.5241	0.4772	0.4265	0.3714	0.3110	0.2431	0.1621
0.4	0.5536	0.5202	0.4846	0.4465	0.4058	0.3623	0.3154	0.2642	0.2070	0.1386
0.3	0.4542	0.4256	0.3955	0.3637	0.3303	0.2947	0.2567	0.2154	0.1693	0.1141
0.2	0.3429	0.3208	0.2979	0.2739	0.2488	0.2224	0.1942	0.1636	0.1293	0.0881
0.1	0.2147	0.2012	0.1873	0.1727	0.1575	0.1415	0.1243	0.1056	0.0844	0.0589

Les résultats des calculs de de Launay pour la fonction $f(s,t)$ sont donnés dans la table VI. Le symbole t_m représente la valeur maximum que peut prendre t

$$t_m = \frac{2s}{1-s} \quad (155)$$

Pour des valeurs de t plus grandes que t_m , f devient complexe.

Comparaison des résultats donnés par les différentes méthodes

I. J. Zucker¹¹⁾ a comparé les résultats donnés par les formules (122), (127) et (153), c'est à dire

$$\Theta_0^3(D) = \lambda F_1(s,t)$$

$$\Theta_0^3(D) = \lambda F_2(s,t)$$

$$\Theta_0^3 = \lambda f(s,t)$$

λ étant donné par l'équation (123)

$$\lambda = \frac{9}{4\pi V} \left(\frac{h}{k}\right)^3 \left(\frac{c_{44}}{g}\right)^{3/2} \frac{9}{18 + \sqrt{3}}$$

Ses conclusions sont les suivantes:

La comparaison entre Θ_0 et $\Theta_0(D)$ peut être faite en comparant les fonctions f , F_1 et F_2 . Une comparaison immédiate peut être faite pour $s = 1$. En effet dans ce cas $g = 10$ et nous avons

$$F_1(1,t) = F_2(1,t) = \frac{18 + \sqrt{3}}{9} \frac{1}{2 + (3 + t)^{-3/2}} \equiv f(1,t)$$

et ainsi $\Theta_0 \equiv \Theta_0(D)$ pour $s = 1$ et t quelconque.

Pour des autres valeurs de s et t , F_1 et F_2 doivent être calculés et comparés directement avec les valeurs tabulées par de Launay. F_2 est plus proche de f que F_1 . De plus, comme $f(s,t)$, $F_2(s,t)$ devient complexe pour $t/t_m > 1$ mais ce n'est pas le cas de F_1 .

La différence entre les fonctions est accentuée par une grande anisotropie. Ainsi, pour $s = 0,1$ et $t/t_m = 0,9$

$$f = 0,0589, \quad F_1 = 0,1853 \quad \text{et} \quad F_2 = 0,0461$$

Cependant, il faut rappeler que θ_0 est proportionnel à la racine cubique de ce nombre, c'est à dire à

$$f^{1/3} = 0,389 \quad F_1^{1/3} = 0,570 \quad \text{et} \quad F_2^{1/3} = 0,359$$

Même dans ce cas extrême d'anisotropie $\theta_0(D)$ diffère de θ_0 de moins de 10 % si l'équation (128) est utilisée.

Pour les gaz rares solides $s \approx 0,3$ et $t \approx 0$. Avec ces valeurs

$$f^{1/3} = 0,769 \quad F_1^{1/3} = 0,789 \quad \text{et} \quad F_2^{1/3} = 0,784$$

de sorte qu'avec (124) $\theta_0(D)$ diffère de moins de 3 % de θ_0 alors que l'équation (128) donne une différence de moins de 2 %.

Il y a en général peu de différence entre θ_0 et $\theta_0(D)$ sauf si le solide possède une anisotropie inhabituelle. Trois exemples illustrent ceci.

Pour le sodium, en utilisant les résultats de Daniels^{12a)}, nous avons $s \approx 0,3$ $t/t_m = 0,55$ ce qui donne

$$f^{1/3} = 0,651 \quad F_2^{1/3} = 0,665$$

Ainsi pour le solide parmi les plus anisotropes, la différence entre θ_0 et $\theta_0(D)$ est plus petite que 2 %.

Pour l'or, les résultats de Hiki et Granato¹³⁾ donnent $s \approx 0,75$ $t/t_m \approx 0,5$, d'où

$$f^{1/3} = 0,833 \quad F_2^{1/3} = 0,838$$

soit une différence de l'ordre de 0,5 %.

Enfin pour l'aluminium, auquel de Launay a appliqué ses calculs à l'origine, $s = 0,9$ et $t_m = 0,068$, θ_0 diffère de $\theta_0(D)$ de moins de 0,1 %.

En conclusion on peut dire que, sauf si l'anisotropie est exceptionnelle, θ_0 et $\theta_0(D)$ calculé avec l'équation (128) sont équivalents. Ceci suggère indirectement que $G = \sqrt{G_R G_V}$ est une meilleure approximation du module de cisaillement d'une masse polycristalline que $2G = G_R + G_V$.

2.9. La variation des constantes élastiques avec la température

En général, les constantes élastiques et par conséquent la vitesse du son varient avec la température. La forme de cette variation est pratiquement la même pour la grande majorité des solides. Elle est caractérisée par (fig. 6) :

- a.- une pente nulle quand on s'approche de $T = 0$
- b.- une pente négative à des températures plus élevées
(très souvent, approximativement linéaire)

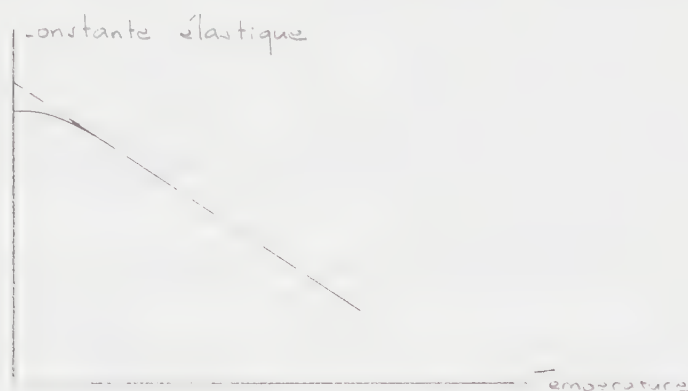


Fig. 6

Si on laisse de côté les variations des constantes élastiques dues à des phénomènes magnétiques (effet ΔE), seuls, parmi les éléments métalliques, le palladium, le platine et le molybdène ont une constante élastique qui se comporte franchement différemment de la figure 6.

L'origine de ce comportement doit être cherchée dans la nature des interactions entre atomes et pour l'expliquer il faut faire appel à une théorie microscopique de l'élasticité. Dans le modèle où la force sur un atome du cristal dérive d'un potentiel, les variations des constantes élastiques avec la température sont dues à la partie anharmonique de ce potentiel. Sans faire toute la théorie anharmonique du cristal, on peut donner une théorie simple qui rend compte au moins qualitativement de ce comportement. Cette démonstration donnée par Leibfried¹⁴⁾ est basée sur l'approximation quasiharmonique où on suppose que les fréquences de vibration du cristal dépendent du volume. On peut montrer que l'énergie libre d'un cristal constitué de N particules peut être exprimée comme une somme de deux termes:

- un terme indépendant de T et qui n'est fonction que des coordonnées statiques du réseau.
- un terme "thermique" $-kT \ln Z$ (Z = fonction de partition)

Pour un système dont la fonction de partition ne contient que des degrés de liberté de vibration, l'énergie libre est donnée par

$$F(\epsilon_j, V, T) = \phi(\epsilon_j, V) + kT \sum_i^{3N} \ln 2 \sinh \left\{ \frac{\hbar \omega_i(V, \epsilon_j)}{2kT} \right\} \quad (156)$$

où les ϵ_j sont les déformations et ω_i les fréquences de vibration du réseau. La première dérivée de F par rapport au volume V donne $-P$ et la dérivée seconde par rapport aux ϵ_j donne V fois les modules d'élasticité. Dans ces différentiations on prend comme état non déformé l'état d'équilibre à la température et pression donnée et on explore les variations de ω_i avec les déformations. Les ω_i^2 sont les solutions du déterminant séculaire résultant des équations de la dynamique du réseau

$$M_k \ddot{u}_\alpha(k) = - \sum_{k', \beta} \phi_{\alpha\beta}(k, k') u_\beta(k') \quad (157)$$

où M_k est la masse du k ème type d'atome et les $\phi_{\alpha\beta}$ sont les secondes dérivées de $\phi(156)$ par rapport aux déplacements atomiques u_α . La variation des ω_i avec les ϵ_j vient de la dépendance des $\phi_{\alpha\beta}$ des déformations. Puisque la trace de la matrice

$$\phi_{\alpha\beta}(k, k') (M_k M_{k'})^{-\frac{1}{2}}$$

est invariante sous une transformation des coordonnées, le passage aux coordonnées normales donne pour la moyenne des ω_i^2

$$\overline{\omega^2} = \frac{1}{3N} \sum_{\alpha, k, k'} \phi_{\alpha\alpha}(k, k') / M_k \quad (158)$$

Born a suggéré le premier l'utilisation de $(\overline{\omega^2})^{\frac{1}{2}}$ à la place de ω dans (156) et justifié la substitution en montrant la bonne concordance avec la moyenne sur un spectre de Debye. En particulier les limites de la sommation dans (156) sont

$$3N \ln \frac{\hbar (\overline{\omega^2})^{\frac{1}{2}}}{kT} \quad \text{aux températures élevées} \quad (159)$$

$$\frac{1}{2} 3N \hbar (\overline{\omega^2})^{\frac{1}{2}} \quad \text{à basse température} \quad (160)$$

La modification de Born augmente le logarithme dans (159) de 0,08 et augmente (160) de moins de 3,5 %. Ces résultats indiquent que la substitution peut aussi être justifiée aux températures intermédiaires. Le modèle a la faiblesse de donner une chaleur spécifique qui varie exponentiellement à basse température au lieu de T^3 .

Un développement formel de $(\bar{\omega}^2)$ en puissances des déformations donne

$$\overline{\omega^2(V, T, \epsilon_j)} = \overline{\omega^2(V, T, 0)} + \sum_j \frac{\partial \bar{\omega}^2}{\partial \epsilon_j} \epsilon_j + \frac{1}{2} \sum_{j, p} \frac{\partial^2 \bar{\omega}^2}{\partial \epsilon_j \partial \epsilon_p} \epsilon_j \epsilon_p + \dots \quad (161)$$

Par un développement similaire de F_a , l'énergie libre par cellule élémentaire, nous obtenons

$$F_a(V, T, \epsilon_j) = f_a(V, T) + \frac{3s}{2} kT \ln \sinh \left[\frac{k (\bar{\omega}^2(V, 0))^{1/2}}{2kT} \right] + \frac{3s}{2} \frac{E(T)}{\bar{\omega}^2} \left[\sum_j \frac{\partial \bar{\omega}^2}{\partial \epsilon_j} \epsilon_j + \frac{1}{2} \sum_{j, p} \frac{\partial^2 \bar{\omega}^2}{\partial \epsilon_j \partial \epsilon_p} \epsilon_j \epsilon_p - \frac{1}{2} \sum_{j, p} \frac{\lambda(T)}{\bar{\omega}^2} \left(\frac{\partial \bar{\omega}^2}{\partial \epsilon_j} \right) \left(\frac{\partial \bar{\omega}^2}{\partial \epsilon_p} \right) \epsilon_j \epsilon_p + \dots \right] \quad (162)$$

où s est le nombre d'atomes dans la cellule élémentaire et $E(T)$ est l'énergie moyenne de vibration par mode qui est égale à $\frac{1}{2} kT$ à basse température et kT à haute température. La fonction $\lambda(T)$ varie de la valeur 1/2 à basse température à 1 à haute température.

Cette formule donne les deux comportements caractéristiques des constantes élastiques avec la température à savoir un comportement linéaire aux températures élevées et une pente nulle à $T = 0$

Chapitre 3. Les théories atomiques des constantes élastiques

3.1. Introduction

Les théories atomiques des constantes élastiques peuvent être divisées en deux catégories:

Dans la première, on considère une forme générale pour la force entre atomes et on en dérive des relations entre paramètres tels que constantes élastiques, piezoélectrique et diélectrique. La théorie de Born- Van Karman¹⁵⁾ qui appartient à cette catégorie, est une bonne approximation pour les isolants et, peut-être, les semi-conducteurs mais n'est pas valable pour les métaux.

La deuxième catégorie essaie d'expliquer les propriétés de substances particulières à partir de modèles basés sur des principes quantiques. Fuchs, Jones et Löwdin sont parmi les premiers à avoir suivi cette seconde approche. Certains principes généraux sur lesquels sont basés ces théories étant nécessaires pour l'interprétation de nos mesures, nous allons en donner un bref aperçu dans ce chapitre.

On remarque que la méthode générale comprend toujours, premièrement, une théorie sur les forces responsables de la cohésion du solide et, deuxièmement, une estimation de la variation de ces forces avec la déformation.

Considérons le parallélépipède de la figure 7 sous une tension T_i .

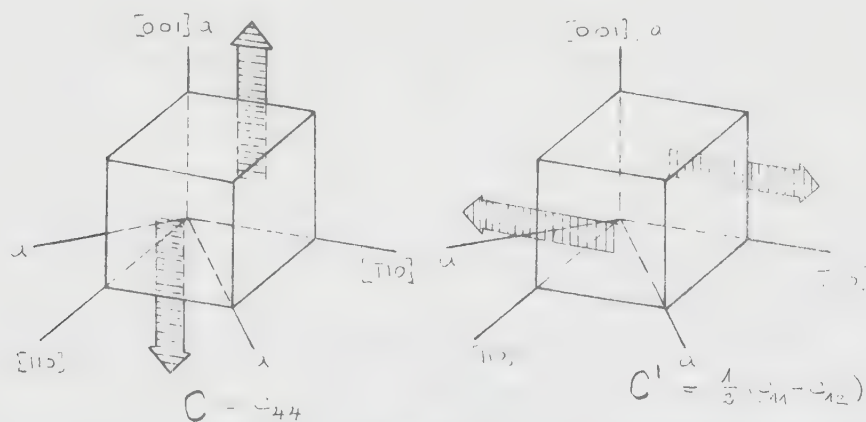


Fig. 7

Lorsque l'état de déformation est modifié d'une quantité infinitésimale dS_i , on fournit à l'échantillon le travail

$$dE_i = V_0 T_i dS_i \quad (163)$$

où V_0 est le volume non déformé.

Pour un réseau cubique, il suffit de considérer deux déformations de cisaille-

ment représentées dans la figure 7 et une déformation de volume; les changements d'énergie correspondant dE_i peuvent être additionnés. En introduisant les définitions de B, C et C' pour éliminer les tensions et en intégrant la somme, on obtient la densité d'énergie de déformation

$$\frac{E}{V_0} = \frac{1}{2} B \delta^2 + \frac{1}{2} C \gamma^2 + \frac{1}{2} C' \gamma'^2 \quad (164)$$

Il résulte de ces équations que

$$\begin{aligned} V_0 B &= \frac{\partial^2 E}{\partial \delta^2} \\ V_0 C &= \frac{\partial^2 E}{\partial \gamma^2} \\ V_0 C' &= \frac{\partial^2 E}{\partial \gamma'^2} \end{aligned} \quad (165)$$

3.2. Le modèle

Nous allons considérer un métal idéal constitué de ions habillés de leurs couches complètes et des électrons de valence. Les ions sont ordonnés selon la structure périodique du cristal et à cet arrangement correspond un potentiel périodique dans lequel se meuvent les électrons de valence. Pour obtenir les constantes élastiques de ce modèle, on doit calculer l'énergie totale et déterminer ses variations avec les déformations. Le problème ne pouvant pas être résolu exactement, on doit procéder par approximation. Pour cela on décompose l'énergie totale par atome dans les termes symboliques suivants:

$$W = W_0 + W_F + W_R \quad (166)$$

W_0 est l'énergie de l'état électronique le plus bas des électrons de valence (correspondant à $k = 0$).

W_F est l'énergie de Fermi ou l'énergie cinétique des électrons de valence mesurée par rapport au niveau d'énergie W_0 .

W_R est l'énergie d'interaction entre les ions habillés de leurs couches complètes. Dans le cas le plus général on doit tenir compte de la variation de ces trois termes avec les déformations. Cependant, il existe des catégories de métaux où certains termes peuvent être négligés et certaines déformations pour lesquelles des termes ne varient pas. Ainsi on a étudié en premier la compressibilité des alcalins parce que le problème est facilité du fait qu'on peut négliger W_R . Le calcul des constantes de cisaillement est plus simple que celui du module de compression puisque la déformation se fait sans changement de volume.

C'est pour cette raison que nous nous attacherons surtout au calcul des constantes C et C' dans les considérations qui suivent.

Discutons séparément les différentes contributions à l'énergie totale.

W_0 : Il n'est en général pas nécessaire de connaître exactement cette énergie, seules quelques propriétés suffisent. Par exemple, en appliquant la méthode cellulaire de Wigner-Seitz aux métaux alcalins, on trouve que la fonction d'onde est pratiquement constante sur 90 % du volume et subit des variations marquées seulement près du noyau. En vue de cela, on peut décomposer W_0 en $W_0(I)$ et $W_0(II)$ où:

$W_0(I)$ est l'énergie potentielle électrostatique d'une distribution uniforme d'électrons de valence dans le champ de la structure périodique des ions positifs. Ce terme varie donc en r^{-1} comme le montre la figure 8.

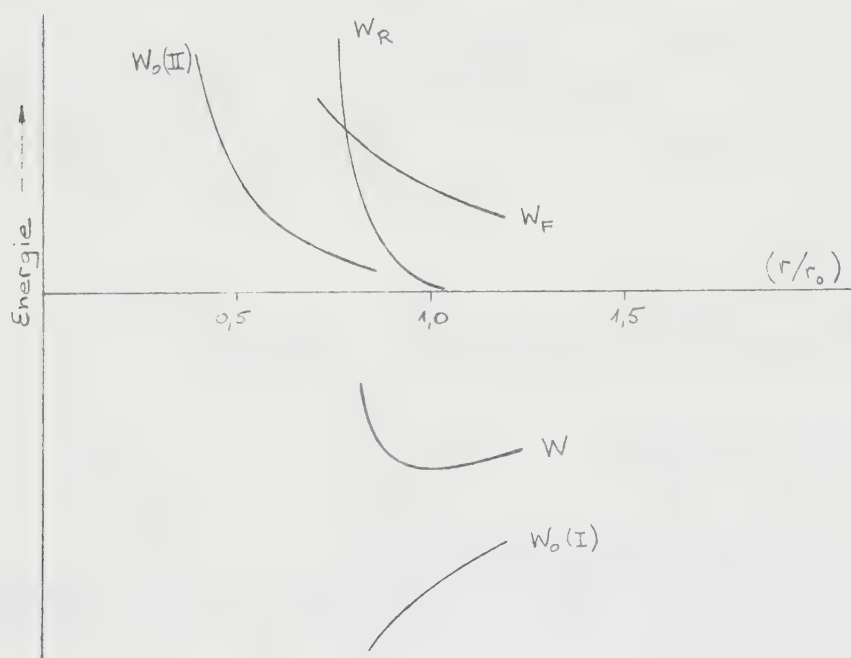


Fig. 8

Vu l'origine de cette contribution, on l'appelle énergie électrostatique.

$W_0(II)$ provient de l'énergie cinétique associée aux fluctuations de la fonction d'onde près du noyau. Elle varie comme r^{-3} .

W_F : L'énergie de Fermi est due au principe de Pauli qui interdit à plus de deux électrons d'occuper le niveau fondamental. Pour les fonctions d'onde décrivant les états de plus haute énergie on prend généralement

$$\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}}$$

Ces états possèdent donc une énergie cinétique plus élevée que l'état fondamental et W_F représente l'énergie cinétique moyenne par rapport à W_0 . Dans ce cas idéalisé il est plausible que W_F varie comme r^{-2} .

W_R Cette interaction provient également du principe d'exclusion de Pauli mais se sont les électrons des ions à couches complètes qui sont concernés. Ces ions sont identiques et leurs électrons ont la même description en termes de nombres quantiques. Lorsque deux ions se recouvrent les électrons ne peuvent pas occuper le même espace. Ils se redistribuent eux-mêmes dans l'espace et ajustent leur énergie cinétique toujours de façon à accroître l'énergie ce qui se traduit par une répulsion des ions. Cette interaction est appelée communément "interaction d'échange".

Il n'existe pas pour cette quantité de calculs théoriques utilisables quantitativement pour notre propos. Cependant, son origine nous indique qu'elle varie rapidement avec la distance entre ions, c'est donc une interaction à courte portée. Puisque les fonctions d'onde qui décrivent les électrons des ions sont essentiellement des fonctions d'onde atomiques, elles contiennent un facteur multiplicatif $e^{-\text{const.} \cdot r}$. Pour cette raison, on prend comme énergie d'interaction par paire d'ions

$$W(r) = A e^{-p r/r_0} \quad (167)$$

de sorte que l'énergie d'interaction par atome est

$$W_R = \frac{\sqrt{z}}{2} W(r) \quad (168)$$

où $\sqrt{z}$ est le nombre de plus proches voisins.

Les paramètres A et p sont empiriques, on les détermine à partir des constantes élastiques expérimentales.

Nous allons considérer maintenant les contributions à l'énergie totale (166) pour certaines classes de métaux simples. Plus précisément, nous considérons pour chaque constante la dérivée par rapport à la déformation indiquée dans les équations (165). Ordinairement une ou plusieurs contributions dans (166) peuvent être négligées. Si on considère le module de compression, il faut garder tous les termes puisque comme le montre la figure 6, ils varient tous avec la distance interatomique et par conséquent avec la déformation de volume.

Pour les constantes C et C' , la situation est toute différente car il est possible d'omettre certaines contributions qui ne varient pas dans une déformation de cisaillement γ ou γ' .

3.3. Les métaux alcalins

Les métaux alcalins sont le point de départ traditionnel dans une discussion sur la liaison métallique parce que les approximations faites implicitement dans la discussion précédente y sont le mieux justifiées.

En considérant les contributions à l'énergie de liaison des métaux alcalins, nous commencerons par celles qui peuvent être le plus clairement négligées.

L'interaction répulsive entre les ions, W_R , est certainement faible parce que la distance entre les atomes est grande comparée à la taille des ions. Le rapport entre le rayon dans un cristal ionique et le rayon atomique métallique pour le lithium, sodium et potassium est respectivement 0,40 , 0,51 et 0,58.

L'approximation suivante qui peut être faite pour les modules de cisaillement mais pas pour le module de compression, est de négliger complètement l'énergie de Fermi. Les métaux alcalins ont seulement un électron de valence par atome et seule la moitié des états de la première zone de Brillouin sont remplis.

Si on suppose que la surface de Fermi est sphérique alors elle ne s'approche pas des limites de la zone de Brillouin. Dans ces conditions, une déformation de cisaillement qui ne change pas le volume du cristal n'aura pas d'effet sur l'énergie de Fermi. Cette situation est décrite dans la figure 9 où on montre une zone de Brillouin avec ses états occupés et la surface de Fermi sphérique.

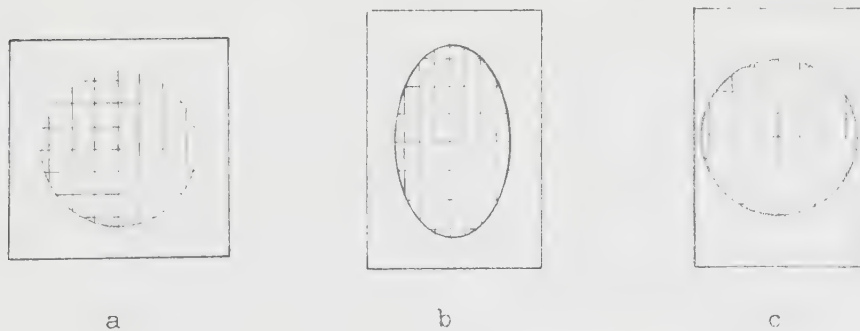


Fig. 9

L'énergie des électrons dans les états occupés est proportionnelle à k^2 , k étant la distance radiale au centre de la zone. Dans la figure 9b, la zone de Brillouin est déformée par cisaillement et les états occupés sont déplacés dans l'espace k . Dans la figure 9c, on montre les états occupés après que les électrons ont relaxé pour être dans l'état de plus basse énergie. Aussi longtemps que d'autres états avec la même énergie sont disponibles dans l'état

déformé, l'énergie de Fermi ne sera pas fonction d'une déformation de cisaillement.

Le prochain terme qui peut être négligé dans une déformation de cisaillement est l'énergie due au caractère atomique de la fonction d'onde c'est à dire $W_0(II)$. Ce caractère est décrit par le nombre de zéro de la fonction d'onde au voisinage du noyau. La position de ces noeuds est déterminée principalement par le potentiel atomique. Dans une déformation où le volume ne varie pas, il est raisonnable de supposer que la position des noeuds ne varie pas et par conséquent $W_0(II)$ ne sera pas fonction de la déformation.

Il ne nous reste donc que le terme $W_0(I)$ qui ne peut pas être négligé sinon les métaux alcalins ne résisteraient pas au cisaillement. Pour $W_0(I)$, la fonction d'onde peut être considérée comme constante à travers le cristal et l'énergie associée est alors exactement l'énergie potentielle électrostatique W_E .

On peut calculer cette énergie en se représentant le cristal comme un réseau de charges ponctuelles positives Ze baignant dans une distribution uniforme de charges négatives de densité Z électrons par volume atomique (Figure 10).



Fig. 10

On peut calculer cette énergie de Coulomb dans l'état de déformation γ ou γ' par la méthode d'Ewald et les constantes de cisaillement sont obtenues à partir de la deuxième et troisième équation (165). En première approximation $Z = 1$ pour les métaux alcalins mais on peut garder cette grandeur comme paramètre pour tenir compte d'un blindage éventuel du noyau par les électrons

de conduction . Les résultats de Fuchs⁹⁾ pour la contribution électrostatique aux constantes de cisaillement des métaux alcalins sont:

$$C_E = 0,7422 \frac{C^2}{a} Z^2 \quad (169)$$

$$C'_E = 0,0997 \frac{C^2}{a} Z^2 \quad (170)$$

Puisque l'origine de la rigidité est une énergie de Coulomb par unité de volume, elles sont proportionnelles au carré de la charge électronique et à l'inverse de la constante du réseau à la puissance quatre.

La partie importante de ces expressions est le coefficient numérique qui résulte du calcul d'Ewald. Leur rapport donne l'anisotropie C_E/C'_E puisque tous les autres termes se simplifient. Il faut remarquer que cette valeur est particulièrement grande (environ 9).

La figure 11 montre la comparaison des résultats donnés par (169) et (170) avec les valeurs expérimentales.

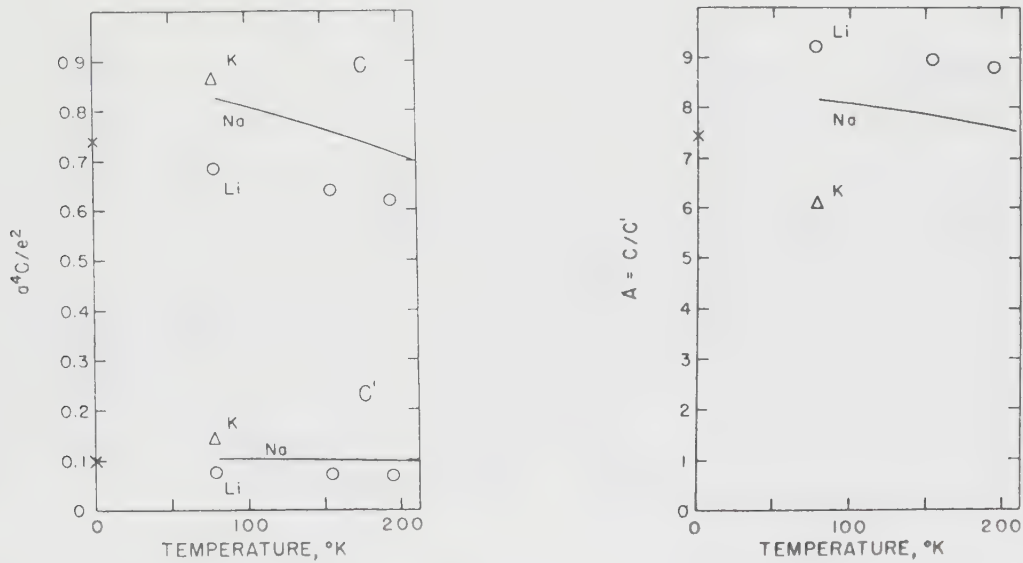


Fig. 11

Ces valeurs sont portées en fonction de la température pour permettre la comparaison à 0°K. Elles sont mesurées en unités sans dimensions $a^4 C / e^2$ ce qui devrait, si les formules (169) et (170) sont valables, donner une seule courbe pour tous les métaux alcalins (on a posé $Z = 1$). Le résultat théorique qui est dans ce cas simplement le coefficient devant l'expression de C_E et C'_E , est indiqué par une croix sur l'axe $T = 0$.

On voit que la théorie de Fuchs prévoit des valeurs correctes pour les constantes

de cisaillement et , ce qui est plus important, une valeur correcte pour l'anisotropie C/C' .

Cependant les courbes ne se recouvrent pas exactement et on constate qu'elles sont toujours dans le même ordre que le sont les éléments dans le tableau périodique. On ne peut pas invoquer une variation du coefficient Z car cela ne change rien à l'anisotropie. Il en est de même de la variation de la masse effective avec le nombre atomique car, la surface de Fermi étant sphérique, il n'y a pas de contribution de l'énergie de Fermi aux constantes de cisaillement. Le seul terme qui peut éventuellement expliquer ces différences est W_o (II) qui est dû au caractère atomique de la fonction d'onde fondamentale. En effet, le nombre de zéros de la fonction d'onde dépend aussi systématiquement du nombre atomique. Il n'existe pas actuellement de calcul de cette contribution. Si l'interaction entre ions, W_R , donnait une contribution importante, cela aurait pour effet d'augmenter l'anisotropie. La figure 11 montre que la correction serait dans le bon sens pour le sodium et le lithium mais irait en sens inverse pour le potassium. De plus, des mesures de variation des constantes élastiques avec la pression montre que W_R ne joue aucun rôle dans les métaux alcalins. En effet, si les équations (169) et (170) sont valables, on doit avoir

$$\frac{d \log C}{d \log a} = \frac{d \log C'}{d \log a} \quad (171)$$

Des mesures de Daniels^{12b)} donnent une valeur de -7,3 pour les deux expressions. En d'autres termes, l'anisotropie du sodium ne dépend pas du volume dans le domaine de pression couvert par l'expérience.

Enfin si nous utilisons les équations (167) et (168) ainsi que la géométrie de la structure et des déformations, nous obtenons pour la contribution de l'interaction entre ions

$$\begin{aligned} C_R &= \frac{1}{9} (p^2 - 2p) W_R \\ C'_R &= \frac{1}{3} (-p) W_R \end{aligned} \quad (172)$$

On remarque que la contribution à C est positive et négative pour C' .

Comme nous le verrons pour les métaux nobles, p est de l'ordre de 15. Avec cette valeur l'anisotropie C_R/C'_R serait de l'ordre de -2. Lorsque le volume du cristal décroît, la contribution des ions doit augmenter très rapidement à cause du caractère exponentiel de W_R . Puisque les contributions aux constantes de cisaillement sont de signe opposé, les quantités expérimentales données par l'équation (171) doivent différer, ce qu'elles ne font pas.

3.4. Les métaux nobles

Les métaux nobles sont, après les alcalins, la série homologue la plus importante dont les constantes élastiques peuvent être traitées par une théorie unifiée. Une compréhension théorique qualitative de leurs propriétés élastiques est encore due à Fuchs. Alors que le module de compression des métaux alcalins est presque entièrement dû à l'énergie de Fermi, ce terme est beaucoup trop petit pour rendre compte du module de compression du cuivre. Pour rendre compte de cette constante, Fuchs a trouvé qu'il est nécessaire d'introduire une interaction à courte portée entre ions à couches complètes et, comme nous allons le voir, on doit aussi utiliser ce terme pour rendre compte des constantes de cisaillement. Le raisonnement théorique pour les métaux nobles est exactement le même que nous avons suivi pour les métaux alcalins avec la différence que le terme W_R n'est pas négligé. La contribution électrostatique aux constantes de cisaillement est de la même forme que les équations (169) et (170) pour les métaux alcalins cubiques centrés. Seul le coefficient numérique change parce que les métaux nobles sont cubiques faces centrées. L'anisotropie C_E/C_E' de la contribution électrostatique est environ égale à 9 soit un peu plus grande que celle des alcalins. L'anisotropie expérimentale du cuivre, de l'argent et de l'or étant de l'ordre de 3, il est clair qu'une contribution importante de plus basse énergie doit être présente. On peut voir que W_R ne doit pas être négligé en comparant les rayons ionique et métallique. Pour le cuivre, l'argent et l'or ce rapport est respectivement 0,75 , 0,87 et 0,95 soit approximativement le double des valeurs correspondantes pour le lithium, le sodium et le potassium. On doit donc s'attendre à un recouvrement substantiel des électrons appartenant aux ions à couches complètes et par conséquent une contribution importante aux constantes élastiques. La figure 12 montre comment, physiquement, la répulsion à courte distance est la cause d'une résistance au cisaillement.

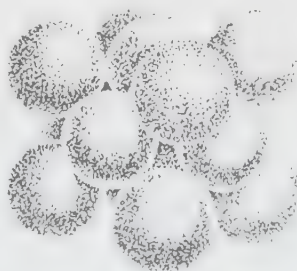
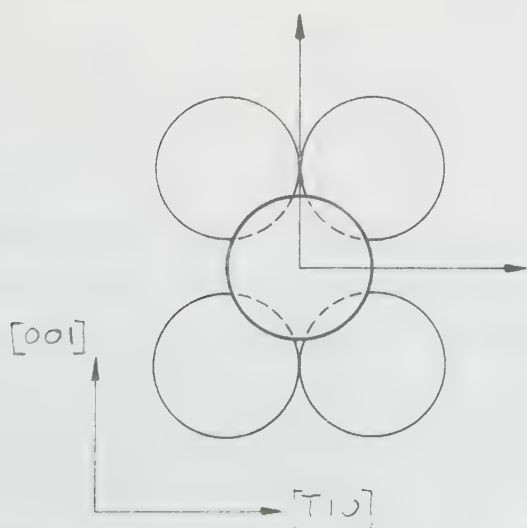


Fig. 12

Dans cette figure la position des atomes dans un plan (110) est représentée par des cercles en traits fins. Dans le plan suivant, la position est exactement la même sauf que le premier atome est centré ainsi que l'indique le cercle en trait fort. On voit également sur cette figure comment on peut représenter les ions par des sphères rigides entre lesquelles il y a une interaction répulsive à courte distance.

Si le ion en trait fort est déplacé verticalement dans la direction (100), il rencontre de la résistance au déplacement de la paire de ions qui sont en contact au sommet de la figure. D'autre part, si on meut le même ion vers la droite dans la direction ($\bar{1}10$), il rencontre de la résistance de la paire de ions moins espacés à droite de la figure. Le premier déplacement correspond au mouvement atomique dans la déformation de cisaillement caractérisée par C et le second par C'. Puisque l'angle d'attaque des ions qui opposent une résistance est plus favorable dans le cas C que C', nous nous attendons à une anisotropie C_R/C'_R supérieure à l'unité.

Une structure tridimensionnelle de sphères rigides offre une grande résistance à la compression et donne par conséquent une grande contribution au module de compression. Les constantes expérimentales des trois métaux nobles sont représentées dans la figure 13 ainsi que leur dérivée par rapport au log r.

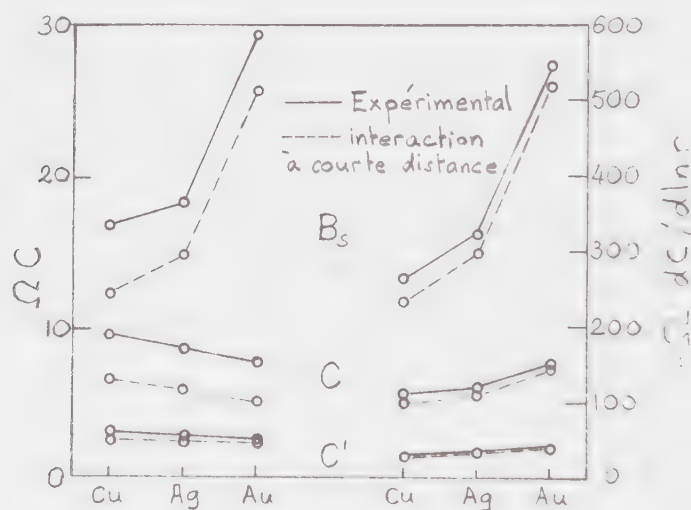


Fig. 13

Les constantes sont multipliées par le volume atomique Ω pour comparer les trois métaux nobles sans avoir à tenir compte des constantes réticulaires individuelles. Puisque nous sommes intéressés par les nouvelles propriétés introduites par l'interaction à courte distance, on a soustrait la contribution de l'interaction à longue distance donnée par des expressions analogues aux équations (169) et (170). Dans le cas du module de compression, on a déduit

la contribution due à l'énergie de Fermi W_F . Les points reliés par des lignes pointillées représentent donc la contribution que l'on peut attribuer à l'interaction répulsive à courte distance entre ions à couches complètes. On voit que cette contribution est plus de 75 % du total pour les constantes élastiques et 90 % pour les dérivées hydrostatiques.

Examinons les valeurs des contributions à courte distance à la lumière du modèle simple de la figure 12. Pour les trois métaux nobles, les constantes à courte distance C_R sont plus grandes que C'_R comme le suggère la figure 12. De plus dC_R est plus grand que dC'_R ce qui est prévisible. Le module de compression et sa dérivée sont plus grands que C_R et sa dérivée ce à quoi on peut s'attendre si $B_R > C_R$. La dérivée hydrostatique de droite divisée par le module de gauche donne le changement relatif de la constante élastique divisé par le changement relatif de la distance interatomique. Ce nombre est environ égal à 20 dans tous les cas. C'est une mesure du coefficient p de l'exponentielle utilisée dans (167) et une grande valeur de p correspond à une interaction à courte distance.

Dans une théorie quantitative, il suffit donc de considérer seulement l'interaction entre plus proches voisins. Une autre hypothèse implicitement contenue dans (167) est que l'interaction dépend seulement de la distance entre ions. En utilisant les équations (165), la géométrie des trois déformations et la géométrie de la structure cubique faces centrées des métaux nobles, on trouve

$$\begin{aligned} \Omega B_R &= \frac{1}{9} p^2 W_R & -\Omega \frac{dB_R}{d \log r} &= \frac{1}{9} (p + 3) p W_R \\ \Omega C_R &= \frac{1}{12} (p - 3) p W_R & -\Omega \frac{dC_R}{d \log r} &= \frac{1}{12} (p^2 - 2p - 6) p W_R \quad (173) \\ \Omega C'_R &= \frac{1}{24} (p - 7) p W_R & -\Omega \frac{dC'_R}{d \log r} &= \frac{1}{24} (p^2 - 6p - 14) p W_R \end{aligned}$$

Ces 6 équations doivent rendre compte des 6 informations contenues dans la figure 13 pour chaque métal. Elles sont le résultat d'une approche théorique intuitive combinée avec la géométrie de la structure et des déformations. Le nombre d'informations est trop grand puisque nous avons 6 données et 2 inconnues p et W_R . Prises ensemble, ces équations sont loin d'être compatibles et l'incompatibilité augmente du cuivre à l'argent et de l'argent vers l'or. Par conséquent, au moins une des hypothèses faites pour arriver aux équations (173) est fautive. Examinons pour commencer une paire de ces équations qui sont plausibles et qui conduisent à une information utile.

L'hypothèse que W_R dépend seulement de la séparation des ions ne joue pas de

rôle pour le module de compression et sa dérivée hydrostatique. On peut donc utiliser les 2 premières équations pour déterminer la valeur du paramètre empirique p et de l'énergie d'interaction W_R . On trouve que $p = 16$ pour le cuivre et 17 pour l'argent et l'or tandis que W_R vaut $0,43 \cdot 10^{-12}$ erg/atome pour le cuivre et l'argent et $0,80 \cdot 10^{-12}$ pour l'or. Ces valeurs sont plausibles et sont en accord avec des valeurs similaires dérivées d'autres informations physiques.

Pour examiner la compatibilité des 4 équations restantes avec les résultats du module de compression, il est utile d'étudier les rapports expérimentaux montrés dans la figure 14.

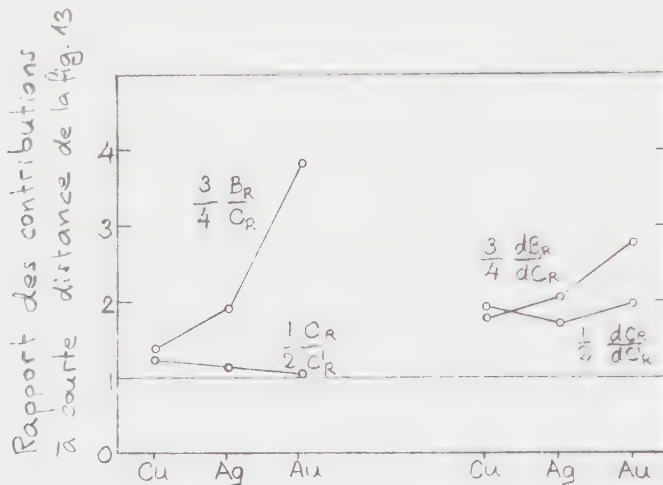


Fig. 14

Il ressort des équations (173) que ces rapports sont des fonctions, lentement variables, de p seulement. En introduisant les valeurs de p ci-dessus dans les équations (173), on obtient pour le rapport des constantes et des dérivées hydrostatiques des valeurs comprises entre 1,25 et 1,50. De plus, dans tous les cas, le rapport B_R/C_R doit être plus petit que C_R/C'_R . On constate sur la figure 14 que ces tests ne sont pas vérifiés. L'écart n'est pas très grand pour le cuivre mais est énorme pour l'or. On peut attribuer cet écart à l'hypothèse de l'interaction dépendant seulement de la distance entre ions. Par conséquent, l'interaction à courte distance entre ions habillés de leurs couches complètes a un caractère fortement non central dans tous les métaux nobles et ce caractère non central augmente du cuivre vers l'argent et l'or. Ces conclusions sont indépendantes de la forme analytique prise pour l'interaction.

3.5. Les métaux polyvalents

Les métaux polyvalents sont une autre classe pour laquelle il existe une théorie simple. Dans tous les métaux, la première zone de Brillouin contient des états pour 2 électrons par atome. L'aluminium et l'indium ont 3 électrons de valence par atome et, par conséquent, il doit y avoir au moins un électron dans la deuxième zone de Brillouin. Dans ce cas le raisonnement contenu dans la figure 9 n'est plus applicable; l'énergie de Fermi W_F doit être incluse dans un calcul théorique des constantes élastiques. D'autre part, l'interaction répulsive à courte distance entre ions habillés de leurs couches complètes peut être complètement négligée dans un développement théorique pour ces métaux. Le rapport du rayon ionique au rayon métallique pour le magnésium, l'aluminium et l'indium vaut respectivement 0,40 , 0,35 et 0,50.

La contribution de l'énergie potentielle électrostatique à la rigidité doit être traitée d'une façon différente des alcalins car le nombre d'électrons de valence étant élevé, les fonctions d'onde de chaque état doivent être considérées plus soigneusement. Ceci a été fait par Leigh¹⁶⁾ qui a montré que le paramètre Z , dont l'interprétation est simple dans les métaux monovalents, doit être remplacé par un paramètre similaire Z_{eff} . Ce paramètre, d'une interprétation plus complexe, est en général considérablement plus petit que la valence du métal. Cependant, l'anisotropie associée à la rigidité électrostatique reste invariante à la valeur de ce paramètre. De ce fait, on peut laisser de côté W_E dans la discussion ci-dessous qui traite de la contribution de l'énergie de Fermi aux nouvelles propriétés qui apparaissent dans cette classe de métaux.

La structure de l'aluminium est cubique faces centrées comme celle des métaux nobles. Nous avons vu que ces derniers sont anisotropes avec un rapport C/C' de l'ordre de 3. Les métaux cubiques faces centrées ont aussi environ la même anisotropie comme les métaux cubiques centrés à l'exception du molybdène et du tungstène qui sont presque exactement isotropes. L'aluminium est un autre cas singulier avec une anisotropie très faible, C/C' étant de l'ordre de 1,2. Ceci ne peut pas être interprété par la rigidité électrostatique puisque C_E/C'_E vaut environ 9. L'interaction entre les ions habillés de leurs couches complètes donnerait une anisotropie beaucoup plus grande que 1 et de toute façon ce terme peut être complètement négligé. L'explication de l'isotropie élastique de l'aluminium doit être recherchée dans la contribution de l'énergie de Fermi, ce que montre avec succès la théorie de Leigh.

Nous allons discuter cette théorie de manière qualitative en considérant la zone de Brillouin et la population des électrons dans l'espace k montrée schématiquement dans la figure 15. La première zone de Brillouin d'un cristal cubique faces centrées est un polyèdre limité par des faces carrées (S)

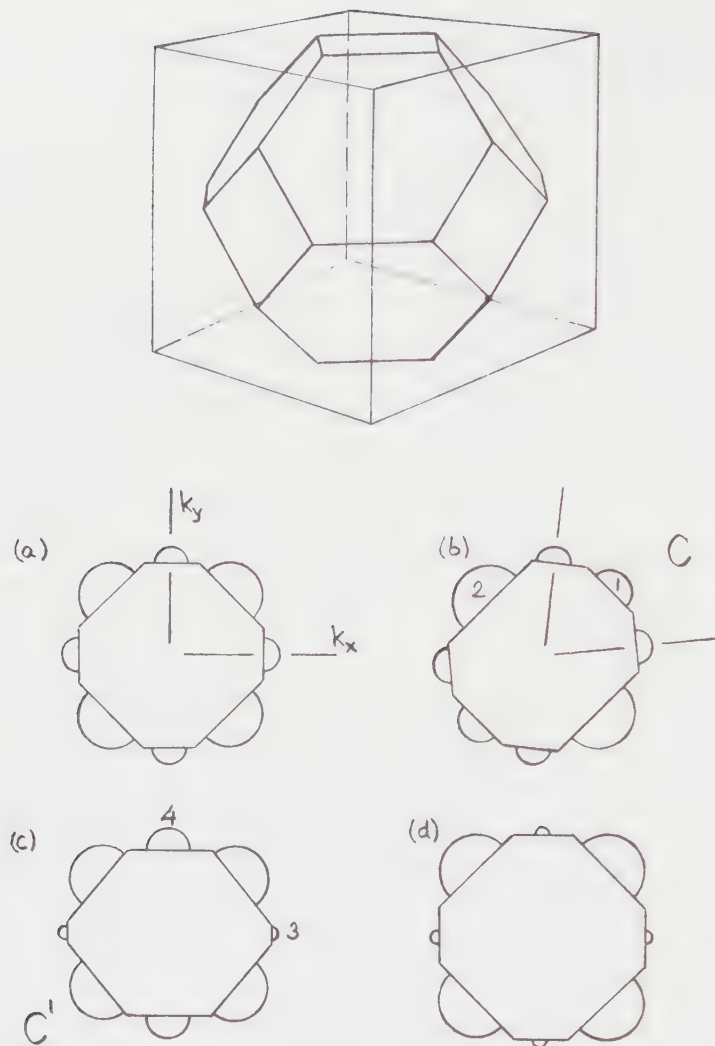


Fig. 15

normales aux directions $\langle 100 \rangle$ et des faces hexagonales (H) normales aux directions $\langle 111 \rangle$. A 3 dimensions il y a 8 faces hexagonales (H) et 6 faces carrées (S) correspondant à la multiplicité de $\langle 111 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$. A travers ces limites de zone, il y a un saut dans les énergies permises pour les états électroniques.

Comme il y a 3 électrons par atome, on suppose que la première zone est complètement remplie par 2 électrons et un électron occupe des états dans les positions au-dessus des faces (H) ou (C) comme le montre la figure 15. On considère pour commencer la contribution des électrons de la zone complète à la rigidité parce qu'elle est considérable, comparable à la rigidité électrostatique. On peut voir l'origine physique de la rigidité des zones complètes à partir de la figure 15. Dans l'approximation des électrons presque libres, l'énergie est proportionnelle au carré de la distance au centre de la zone de Brillouin. L'énergie totale de la zone complète est obtenue par intégration de la quantité k^2 sur tout le volume de la zone.

La figure 15a représente l'état non déformé, la figure 15b la zone dans l'état déformé par le cisaillement correspondant à C, la figure 15c la déformation correspondant à C' et la figure 15d la zone dans une déformation de volume (compression hydrostatique). La figure correspondant à C montre que les états se trouvant juste au-dessous d'une paire de faces hexagonales se sont éloignés du centre de la zone et voient leur énergie augmenter alors que les états juste au-dessous de l'autre paire de faces se rapprochent du centre. Puisque l'énergie varie avec k^2 , le résultat total est un accroissement de l'énergie de Fermi de la zone complète. Par conséquent la contribution à la constante de cisaillement C de la zone complète est positive. Dans la déformation correspondant à C' la situation est analogue sauf qu'une paire de faces carrées s'éloigne du centre de la zone et l'autre se rapproche. L'énergie de Fermi de l'état déformé est à nouveau plus grande et la contribution de la zone complète à C' est positive. Il n'est pas évident à priori que l'accroissement pour C' est plus petit que pour C mais le calcul montre que la rigidité de la zone pleine a une anisotropie égale à 3. Par conséquent, le terme de la zone pleine ne peut pas expliquer l'isotropie élastique de l'aluminium.

La solution finale doit être recherchée dans les électrons de la deuxième zone. Considérons pour commencer les électrons qui se trouvent au-dessus des faces hexagonales. Pour commencer on peut supposer que tous les électrons excédentaires se trouvent dans ces positions soit au total un électron par atome. Dans un tel modèle on peut supposer que l'énergie de ces états est donnée par une constante E_H plus un terme qui varie comme le carré de la distance jusqu'au centre de la face hexagonale. L'énergie de Fermi de ces électrons peut alors être calculée de la même manière que celle des électrons de la zone complète. De plus, on suppose que l'énergie E_H varie comme le carré de la distance entre la limite de la zone de Brillouin et le centre, exactement comme pour les états à l'intérieur de la première zone. Suivant ces hypothèses, dans une déformation correspondant à C, les électrons extérieurs à une paire de faces ont leur énergie augmentée alors que les électrons de l'autre paire ont leur énergie réduite. En ce qui concerne l'énergie totale, on arriverais au même résultat que pour la zone pleine s'il n'y avait pas d'états de plus basse énergie vacants dans la seconde zone de Brillouin.

Les processus décrits dans les figures 15b et 15c peuvent alors avoir lieu. Des électrons peuvent transférer de positions à haute énergie H_1 vers des positions de basse énergie H_2 . Ce transfert a lieu dans un temps de l'ordre de 10^{-12} seconde. Il en résulte un décroissement de la population des sites de haute énergie et un accroissement de la population des sites de basse énergie. Ce processus continue jusqu'à ce que les énergies maximum des états occupés dans les deux sites sont égales à la valeur du niveau de Fermi.

Il en résulte une grande contribution négative à la constante de cisaillement C . Ce processus rend compte essentiellement de l'isotropie élastique de l'aluminium.

Il faut remarquer dans la figure 15 b que la distance aux faces carrées ne varie pas au premier ordre. Par conséquent, la possibilité d'avoir des électrons dans la deuxième zone au-dessus des faces carrées ne donnerait pas de contribution à C par ce processus. Pour obtenir une valeur numérique correcte de C et C' , Leigh a dû supposer une certaine population au-dessus des faces carrées. L'argument développé pour les faces hexagonales concernant la variation d'énergie sous déformation et le transfert d'électrons d'une position à l'autre peut être répété pour les faces carrées conduisant ainsi à une contribution négative pour C' , ce qui est montré schématiquement dans la figure 15c.

Le tableau suivant donne la valeur numérique calculée par Leigh pour les différentes contributions. (en unités 10^{11} dynes cm^{-2})

Contributions	$\frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$	c_{44}
Electrostatique	1,3	11,4
Première zone	1,5	4,5
Deuxième zone	-0,7	-13,05
Total	2,1	2,85

Le modèle décrit pour l'aluminium a été appelé "modèle à bande rigide". C'est un modèle très approximatif qui contient plusieurs paramètres microscopiques tels que populations, masses effectives et valeurs des paramètres d'énergie E_H et E_S . Il essaye de décrire seulement les changements qui ont lieu sous déformation.

Ce modèle de bande rigide a été testé par Schmunk et Smith¹⁷⁾ qui ont regardé si les paramètres microscopiques proposés par Leigh rendent raisonnablement compte des valeurs observées de la dérivée des constantes élastiques par rapport à la pression. Ils ont trouvé que pour rendre compte des grands effets de pression, il est nécessaire de faire 2 hypothèses:

- La contribution électrostatique varie avec l'espace interatomique.
- Il y a un transfert d'électrons dans la deuxième zone des faces carrées vers les faces hexagonales comme le montre schématiquement la figure 15d.

Chapitre 4. Théories sur la relation entre élasticité et susceptibilité magnétique

4.1. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons vu le rôle important joué par les électrons itinérants dans l'élasticité d'un métal. Dans les métaux simples comme les alcalins et les métaux polyvalents, ces électrons sont seuls responsables de toute l'élasticité. Par contre, dans les métaux plus complexes comme les métaux nobles et les métaux de transition, leur contribution est moins importante. Dans ce dernier cas, cette contribution dépend de la structure de la surface de Fermi.

Il existe un certain nombre de propriétés physiques telles que la susceptibilité magnétique et la chaleur spécifique électronique qui sont également étroitement liées aux électrons itinérants. Une étude de la corrélation entre ces propriétés et les propriétés élastiques devrait donc nous permettre de séparer la contribution des électrons itinérants à l'élasticité totale du métal. Elle peut permettre aussi d'étudier indirectement la structure de la surface de Fermi. C'est dans ce but qu'a été entrepris ce travail et nous allons exposer dans ce chapitre les théories qui en sont la base. Dans une première partie nous exposerons une théorie de M. Peter¹⁸⁾ qui conduit à une relation entre la susceptibilité magnétique et la compressibilité. Nous montrerons ensuite comment Fischer¹⁹⁾ a trouvé une relation entre la susceptibilité magnétique et les modules de cisaillement.

4.2. Relation entre susceptibilité magnétique et module de compression

La susceptibilité magnétique comme la compressibilité peut être décomposée en différentes contributions. Dans les métaux, la susceptibilité de spin est très souvent la contribution dominante. Alors que tous les électrons contribuent au module de compression, seuls les électrons sur la surface de Fermi jouent un rôle pour la susceptibilité de spin. Cependant, un gaz d'électrons libres est principalement décrit par sa densité d'états sur la surface de Fermi. Par conséquent, il doit être possible de trouver une expression reliant le module de compression et la susceptibilité de spin.

a) Gaz d'électrons libres sans interaction

L'énergie totale du gaz est purement cinétique. Elle est donnée par

$$U = \frac{3}{5} Z E_F \quad (174)$$

où

Z = nombre total d'électrons

E_F = énergie de Fermi

Pour des électrons libres $E_F \propto V^{-2/3}$

On a alors

$$\frac{\partial U}{\partial V} = -\frac{2}{5} Z \frac{E_F}{V} \quad (175)$$

et $B = V \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} = \frac{2}{3} \frac{Z E_F}{V} \quad (176)$

mais $N(E_F) = \frac{3}{2} \frac{Z}{E_F} \quad (177)$

d'où $B = \frac{Z^2}{N(E_F)} \quad (178)$

La susceptibilité de Pauli est donnée par

$$\chi = \beta^2 N(E_F) \quad (179)$$

où β est le magnéton de Bohr.

En combinant (178) et (179), on trouve

$$B = \beta^2 \frac{Z^2}{\chi} \quad (180)$$

qui est la relation cherchée.

b) Gaz d'électrons avec interaction d'échange.

Le gaz d'électrons libres considéré ci-dessus est le cas le plus simple qu'on puisse imaginer. Montrons que la relation (180) reste valable si nous introduisons une interaction d'échange. Pour deux particules libres de vecteur d'onde $\vec{k}$ et $\vec{k}'$, cette énergie est donnée par

$$E_{\text{éch.}}(\vec{k}, \vec{k}') = \int d^3\vec{x} d^3\vec{y} \frac{e^2 e^{-\alpha|\vec{x}-\vec{y}|}}{|\vec{x}-\vec{y}|} \psi_{\vec{k}}^*(\vec{x}) \psi_{\vec{k}'}^*(\vec{y}) \psi_{\vec{k}}(\vec{y}) \psi_{\vec{k}'}(\vec{x}) \quad (181)$$

$$= \frac{4\pi e^2/V}{(\vec{k}-\vec{k}')^2 + \alpha^2} \xrightarrow{\alpha^2 \gg |\vec{k}-\vec{k}'|^2} \frac{4\pi e^2}{V\alpha^2} = \frac{J}{V}$$

Pour un fort écrantage, $E_{\text{éch.}}$ est indépendant de $\vec{k}$ et $\vec{k}'$. De plus si nous supposons α indépendant du volume, J n'est pas fonction du volume. Avec ces hypothèses nous obtenons

$$U = \frac{3}{5} Z E_F - \frac{J Z^2}{4 V} \quad (182)$$

et le module de compression devient

$$V \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} = \frac{1}{2} \left(\frac{Z}{V} \right)^2 \left(\frac{1}{N(E_F)} - J \right) = B \quad (183)$$

Dans cette approximation, la susceptibilité est donnée par

$$\frac{1}{\chi} = \frac{1}{2 \beta^2} \left(\frac{1}{N(E_F)} - J \right) \quad (184)$$

En introduisant la densité de particules par spin

$$n = \frac{Z}{2V} \quad (185)$$

Nous obtenons

$$B = \frac{4 n^2 \beta^2}{\chi} \quad (186)$$

c) Cas d'une bande arbitraire

Soit Z le nombre total d'électrons dans la bande, $N(E)$ la densité d'états par unité de volume

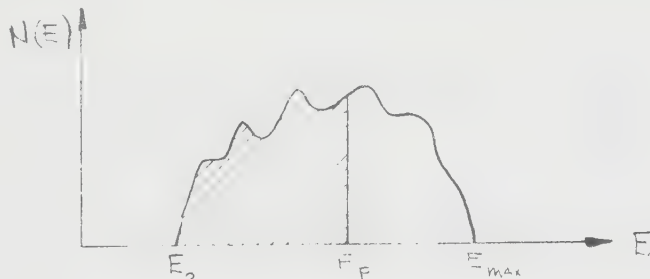


Fig. 16

L'énergie totale de la bande est

$$U = V \int_{E_0}^{E_F} N(E) E dE \quad (187)$$

Déplaçons le bas de la bande à l'origine

$$U = V \int_0^{E_F - E_0} N(\epsilon) (\epsilon + E_0) d\epsilon = V \left[n E_0 + \int_0^{E_F - E_0} N(\epsilon) \epsilon d\epsilon \right] \quad (188)$$

$$n = \int_0^{E_F - E_0} N(\epsilon) d\epsilon = \frac{Z}{V} \quad (189)$$

est le nombre d'électrons par unité de volume.

Posons

$$U = V n E_0 + U_b \quad (190)$$

avec

$$U_b = V \int_0^{E_F - E_0} N(\epsilon) \epsilon d\epsilon \quad (191)$$

Si nous supposons que le nombre total d'électrons dans la bande ne varie pas sous déformation

$$V \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} = V \left[nV \frac{\partial^2 E_0}{\partial V^2} + \frac{\partial^2 U_b}{\partial V^2} \right] \quad (192)$$

En supposant que la densité d'états $N(E)$ ne varie pas avec le volume

$$\frac{\partial U_b}{\partial V} = \int_0^{E_F - E_0} N(\epsilon) \epsilon d\epsilon + V N(E_F - E_0) (E_F - E_0) \frac{\partial (E_F - E_0)}{\partial V} \quad (193)$$

On peut transformer le dernier terme à l'aide de

$$\begin{aligned} Z &= nV = V \int_0^{E_F - E_0} N(\epsilon) d\epsilon \\ \frac{dZ}{dV} &= n + V \frac{dn}{dV} = 0 \\ n + V N(E_F - E_0) \frac{\partial (E_F - E_0)}{\partial V} &= 0 \\ \frac{\partial (E_F - E_0)}{\partial V} &= - \frac{n}{V N(E_F - E_0)} \end{aligned} \quad (194)$$

d'où

$$\frac{\partial U_b}{\partial V} = \frac{U_b}{V} - n(E_F - E_0) \quad (195)$$

et

$$\frac{\partial^2 U_b}{\partial V^2} = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{U_b}{V} \right) - n \frac{\partial (E_F - E_0)}{\partial V} - (E_F - E_0) \frac{\partial n}{\partial V} \quad (196)$$

En utilisant (194) et en supposant E_0 indépendant du volume, on obtient finalement

$$\boxed{V \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} = \frac{n^2}{N(E_F)}} \quad (197)$$

On retrouve une formule analogue à la formule (178) mais qui est valable maintenant pour une bande quelconque.

Il y a une difficulté lorsque la bande est presque pleine car dans ce cas $N(E_F)$ tend vers zéro et la formule (197) diverge. Ceci est dû au fait que nous avons supposé la densité d'états indépendante du volume. Il est possible de contourner cette difficulté en introduisant les trous à la place des électrons.

Soit

n' = nombre de trous

E' = énergie des trous $E' = E_{\max} - E$

$N'(E') = N(E)$ = densité d'états des trous

$E'_F = E_{\max} - E_F$ = énergie de Fermi des trous

Ecrivons l'énergie totale des électrons sous la forme

$$U = U_0 + U' \quad (198)$$

U' étant l'énergie totale des trous.

On fait le changement de variables dans l'expression de l'énergie totale des électrons

$$\begin{aligned} U &= V \left[\int_{E_{\max} - E_0}^{E'_F} N'(E') (E_{\max} - E') (-dE') \right] \\ &= V \left[E_{\max} \int_{E'_F}^{E_{\max} - E_0} N'(E') dE' - \int_{E'_F}^{E_{\max} - E_0} N'(E') E' dE' \right] \end{aligned} \quad (199)$$

Cette expression peut être mise sous la forme

$$U = V n E_{\max} - U_p + U' \quad (200)$$

avec

$$U_p = V \int_0^{E_{\max} - E_0} N'(E') E' dE' = \text{énergie de la bande pleine} \quad (201)$$

$$U' = V \int_0^{E'_F} N'(E') E' dE' = \text{énergie des trous} \quad (202)$$

En comparant avec (198), on voit que

$$U_0 = V n E_{\max} - U_p \quad (203)$$

Un calcul tout à fait analogue à celui que nous avons fait pour les électrons donne

$$\alpha' = V \frac{\partial^2 U'}{\partial V^2} = \frac{n'^2}{N(E_F')} \quad (204)$$

qui nous donne la contribution des trous au module de compression. Cette formule ne diverge pas quand $N'(E_F') \rightarrow 0$ car dans ce cas $n' \rightarrow 0$ d'où $\alpha' \rightarrow 0$. La dépendance de $N(E)$ du volume peut être considérée comme traitée correctement en U_p .

d) Cas des températures finies

Les traitements des paragraphes précédents sont valables à température zéro. Nous allons examiner maintenant dans les grandes lignes comment Fischer a démontré que la relation susceptibilité-élasticité reste valable à des températures finies, au moins jusqu'à l'ordre T^2 .

Le calcul est basé sur le modèle simple de Stoner. Les effets de la structure de bande sont décrits de façon approximative au moyen d'une masse effective. Il est aussi tenu compte d'une énergie d'interaction constante J entre toutes les paires de spins égaux.

L'énergie libre dans ce modèle est donnée par

$$\begin{aligned} F(T, H, J,) = & n_+ Z_+ + n_- Z_- - \frac{1}{2} J n_+^2 - \frac{1}{2} J n_-^2 \\ & - kT \int N(E) \ln \left\{ 1 + \exp \left(\frac{Z_+ - E - \mu_0 H}{kT} \right) \right\} \\ & - kT \int N(E) \ln \left\{ 1 + \exp \left(\frac{Z_- - E + \mu_0 H}{kT} \right) \right\} \end{aligned} \quad (204)$$

$n_{\pm}$ est le nombre d'électrons avec spin $+$ ou $-$

$Z_{\pm}$ énergie de Fermi correspondante

μ_0 moment magnétique de l'électron

$$n_{\pm} = n_0 \pm p = \int N(E) f_{\pm}(E \mp \mu_0 H) dE \quad (205)$$

$f_{\pm}$ étant la fonction de Fermi-Dirac.

Le potentiel chimique μ est donné par

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial n_{\pm}} \right)_T = Z_{\pm} - J n_{\pm} \quad (206)$$

On introduit une nouvelle énergie de Fermi définie par

$$\mu = \xi - J n_0 \quad (207)$$

et la fonction de Fermi-Dirac

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E - \xi}{kT}} + 1} \quad (208)$$

En développant $F(T, H, J)$ en série jusqu'à l'ordre $(\mu_0 H + J p)^2$, on trouve

$$\begin{aligned} F(T, H, J) = 2 n_0 \xi - J n_0^2 + J p^2 - 2 \int_0^E f(E) \left[\int_0^E N(\varepsilon) d\varepsilon \right] dE \\ - (\mu_0 H + J p)^2 \int_0^\infty \frac{\partial^2 f}{\partial E^2} \left[\int_0^E N(\varepsilon) d\varepsilon \right] dE \end{aligned} \quad (209)$$

Un même développement en série jusqu'à l'ordre $(\mu_0 H + J p)^2$ donne pour l'aimantation le résultat de Stoner

$$M(T, H, J) = \chi(T, J) H \quad (210)$$

avec

$$\chi(T, J) = \frac{\chi_0(T)}{1 - \frac{J}{2\mu_0^2} \chi_0(T)} \quad (211)$$

L'énergie libre d'un gaz d'électrons libres et la susceptibilité de Pauli en fonction de la température jusqu'à l'ordre T^2 sont donnés par

$$F(T, H = 0, J = 0) = U_0(\xi_0) - \frac{(\pi kT)^2}{3} N(\xi_0) \quad (212)$$

$$\chi_0(T) = 2\mu_0^2 N(\xi_0) \left[1 + \frac{(\pi kT)^2}{6} L(\xi_0) \right] \quad (213)$$

où

$$\xi_0 = \xi(T = 0, H = 0) \quad (214)$$

$$U_0(\xi) = 2 \int_0^{\xi_0} N(E) E dE \quad (215)$$

$$L(\xi_0) = \frac{1}{N(\xi_0)} \left(\frac{\partial^2 N}{\partial E^2} \right)_E = \xi_0 - \frac{1}{N^2(\xi_0)} \left(\frac{\partial N}{\partial E} \right)_E^2 = \xi_0 \quad (216)$$

En introduisant (211) dans (209), on a

$$F(T, H, J) = F(T, H = 0, J = 0) - J n_o^2 - \frac{1}{2} \frac{\chi_o(T)}{1 - \frac{J}{2\mu_o^2} \chi_o(T)} H^2 \quad (217)$$

et en utilisant (212) à (216)

$$F(T, H, J) = U_o(\zeta_o) - \frac{(\pi k T)^2}{3} N(\zeta_o) - J n_o^2 - \frac{\mu_o^2 N(\zeta_o)}{1 - J N(\zeta_o)} H^2 - \frac{(\pi k)^2}{6} \frac{\mu_o^2 N(\zeta_o) L(\zeta_o)}{[1 - J N(\zeta_o)]^2} T^2 \quad (218)$$

Cette expression nous permet de calculer la susceptibilité et le module de compression isotherme à l'aide des relations

$$\chi(T, J) = - \frac{\partial^2 F}{\partial H^2} \quad (219)$$

$$B_T(T) = V \left(\frac{\partial^2 (FV)}{\partial V^2} \right)_T \quad (220)$$

On trouve

$$\chi(T, J) = \frac{2 \mu_o^2 N(\zeta_o)}{1 - J N(\zeta_o)} + \frac{(\pi k)^2}{3} \frac{\mu_o^2 N(\zeta_o) L(\zeta_o)}{[1 - J N(\zeta_o)]^2} \quad (221)$$

En supposant que J et la masse effective ne dépendent pas du volume et une bande parabolique, on trouve

$$B_T(T) = 2 n_o^2 \left(\frac{1}{N(\zeta_o)} - J \right) + \frac{2}{27} (\pi k T)^2 N(\zeta_o) \quad (222)$$

Dans le cas de mesures ultrasoniques, on mesure cependant essentiellement le module de compression adiabatique. Celui-ci se calcule d'après les relations

$$B_S = V \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S \quad (223)$$

et U se calcule à partir de F à l'aide de la relation

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad (224)$$

Avec les mêmes hypothèses faites pour B_T , on trouve

$$B_S(T) = 2 n_o^2 \left(\frac{1}{N(\zeta_o)} - J \right) + \frac{10}{27} (\pi k T)^2 N(\zeta_o) \quad (225)$$

Il résulte ainsi que χ est proportionnel au facteur de Stoner $\frac{1}{1 - JN(\epsilon_0)}$ et que B_T et B_S sont proportionnels à l'inverse de ce facteur. Pour une bande parabolique, on trouve à partir de (221) et (222) que jusqu'à l'ordre T^2

$$\chi = \frac{4 n_0^2 \mu_0^2}{B_T} \quad (226)$$

Le module de compression adiabatique B_S ne montre pas, à température finie, une proportionnalité directe à $1/\chi$, mais on peut écrire une relation entre les dérivées logarithmiques de la façon suivante:

$$b = \frac{1}{B} \left(\frac{dB}{dT} \right)_V = -q \frac{1}{\chi} \left(\frac{d\chi}{dT} \right)_V \quad (227)$$

Il faut alors mettre $q = 1$ pour B_T et $q = 5$ pour B_S .

e) Application aux métaux alcalins

Nous avons vu au chapitre 3 que la compressibilité des métaux alcalins est presque entièrement due à l'énergie de Fermi. C'est donc dans cette catégorie de métaux que la relation entre susceptibilité et compressibilité doit être le mieux vérifiée. Le tableaux ci-dessous montre la comparaison entre les valeurs obtenues à partir de (180) et les valeurs mesurées.

Element	Li	Na	K	Rb	
T	300	300	300	170	$^{\circ}K$
$2n_0$	4,6	2,54	1,32	1,11	10^{22} cm^{-3}
χ_V	2,01 Ref.20)	0,583 20)	0,396 20)	0,398 20)	10^{-6}
$B_{calc.}$	9,03	9,5	3,8	2,72	$10^{10} \text{ dynes cm}^{-2}$
$B_{mes.}$	11,2 21)	6,4 22)	3,25 23)	2,65 24)	$10^{10} \text{ dynes cm}^{-2}$

Tableau V

On voit que cette théorie très simple donne des résultats remarquables. Cependant, on constate que les valeurs expérimentales sont en général un

peu plus grandes que les valeurs calculées. Ces différences peuvent avoir les origines suivantes:

- 1) Il manque actuellement de mesures précises pour les constantes élastiques et surtout pour la susceptibilité magnétique en fonction de la température.
- 2) L'écart important observé dans le cas du Li peut être dû à la transition de phase qu'il subit à 80°K.
- 3) La formule (180) donne la contribution du gaz d'électrons, ce n'est pas la compressibilité totale. Un gaz d'électrons libres n'est pas stable parce que son énergie cinétique diminue lorsque le volume augmente. Il doit être retenu par une force de cohésion dont la variation avec le volume donne une contribution supplémentaire. Il existe un modèle stable très simple où on considère le solide comme un réseau de charges ponctuelles positives baignant dans un gaz d'électrons uniforme. Son énergie est donnée par²⁵⁾

$$U = U_C + U_F = - \frac{9 e^2}{10} \left(\frac{4\pi Z}{3 V} \right)^{1/3} + \frac{3}{10} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{4\pi Z}{3 V} \right)^{2/3} \quad (228)$$

où

U_C = énergie de Coulomb

U_F = énergie de Fermi

La contribution à la compressibilité donnée par le premier terme est cependant trop grande en valeur négative et de ce fait le module total est trop faible.

Un calcul de la cohésion du sodium a été fait par Wigner et Seitz²⁶⁾. Les auteurs ont calculé l'énergie électrostatique en résolvant l'équation de Schrödinger. Leurs résultats sont montrés dans la figure 17.

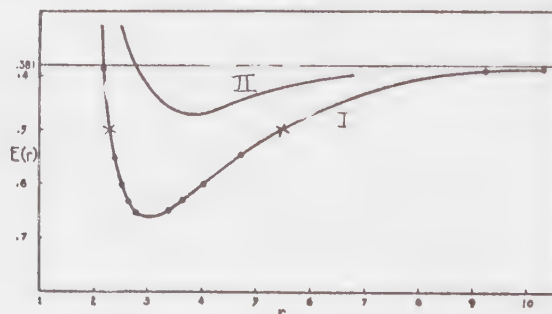


Fig. 17

La courbe II est la somme de l'énergie électrostatique (courbe I) et de l'énergie de Fermi. Pour l'abscisse du minimum de la courbe II, la courbe I

peut être considérée comme presque droite et sa contribution à la deuxième dérivée, c'est à dire au module de compression, sera faible.

4.3. Relation entre susceptibilité magnétique et module de cisaillement

Dans une déformation de cisaillement, la variation de volume est nulle. Le modèle de gaz d'électrons libres avec échange utilisé pour le calcul du module de compression ne donne donc pas de contribution aux constantes de cisaillement. Pour obtenir des indications sur ces modules, il faut tenir compte du réseau réel et par conséquent de la structure de bande. Un calcul exact de telles contributions nécessite la détermination de la structure de bande sous une déformation. Cependant, nous avons discuté qualitativement au paragraphe 3.5. comment Leigh a calculé les constantes de cisaillement de l'aluminium sur la base d'un modèle simplifié. Avec le même modèle, mais en le généralisant pour des températures quelconques et en incluant des effets d'échange, Fischer et al.¹⁹⁾ ont obtenu une relation entre la susceptibilité magnétique et les constantes de cisaillement. Nous allons, dans ce paragraphe, discuter ce calcul en détails.

Les modules élastiques sont obtenus par la deuxième dérivée par rapport aux déformations. Ainsi que nous l'avons vu au paragraphe 2.5., les modules de cisaillement isothermes et adiabatiques sont identiques. Il suffit donc de calculer

$$G = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \gamma^2} \right)_T \quad (229)$$

La figure 18 montre l'influence des déformations du réseau direct sur la zone de Brillouin pour :

- a) une déformation correspondant à $C' = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$
- b) une déformation correspondant à $C = c_{44}$

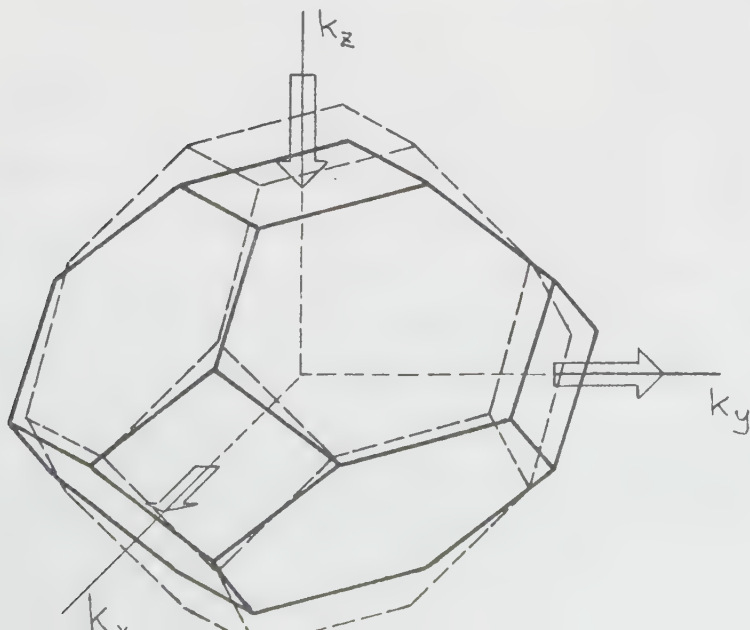


Fig. 18 a

$$C' = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$$

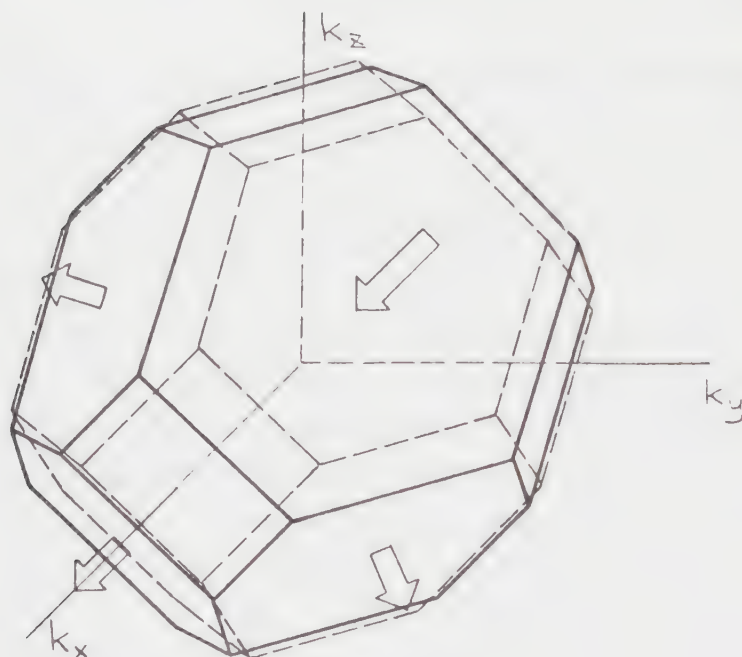


Fig. 18 b

$$C = c_{44}$$

La déformation du réseau direct correspondant à C' se traduit, dans l'espace réciproque, par une compression suivant la direction k_z et une extension dans les directions perpendiculaires pour conserver le volume. Une paire de faces carrées se rapproche du centre de la zone alors que les deux autres paires s'en éloignent. Les faces hexagonales s'inclinent légèrement mais restent, en première approximation, à la même distance du centre de la zone.

La déformation correspondant à c_{111} se traduit par une compression dans la direction (111) et une extension dans les directions perpendiculaires. Dans ce cas, c'est la distance des faces hexagonales qui varie, les faces carrées ne s'inclinant que très légèrement.

Comme Leigh, on suppose que les états électroniques éloignés de la limite de zone ne sont pas influencés par la déformation et que les états voisins d'une face se déplacent comme cette face dans l'échelle des énergies. Ainsi les énergies des faces du même type dépendent d'une fonction de f_{ij} , où f_{ij} est la distance des faces jusqu'au centre de la zone de Brillouin. f_{ij} est pour sa part une fonction de la tension de cisaillement. Nous numérotions les surfaces par les indices i, j où i désigne le type de surface (carrée ou hexagonale) et l'indice j indexe les différentes surfaces de type i .

Les états électroniques proches d'une face donnée forment une bande partielle d'un ensemble de structure électronique. Lorsque le métal est cisailé, certaines de ces bandes partielles ont leur énergie diminuée alors que d'autres voient leur énergie augmenter. Pour rétablir l'équilibre chimique, des

électrons appartenant aux bandes d'énergie élevée sont transférés vers les bandes de plus basse énergie. Lorsque ces transferts sont possibles, c'est à dire si la bande n'est pas pleine, le résultat est une diminution de l'énergie totale et par conséquent on s'attend à une contribution négative aux modules de cisaillement.

Soient E_{ij} un paramètre qui décrit le fond de la bande partielle associée à la face ij de la zone de Brillouin, n_{ij} la densité d'électrons dont l'énergie est modifiée par la déformation et $N(E - E_{ij})$ la densité d'états partielle. En supprimant les termes relatifs aux électrons non affectés par la distorsion, l'énergie libre devient

$$F = \sum_{i,j} n_{ij} Z_{ij} - \frac{1}{4} J \sum_{i,j} n_{ij}^2 - kT \sum_{i,j} \int_{E_{ij}}^{\infty} N_{ij}(E - E_{ij}) \ln(1 + \exp \frac{Z_{ij} - E}{kT}) dE \quad (230)$$

Pour obtenir le deuxième terme qui est l'énergie d'échange, on a supposé que cette interaction est importante seulement entre électrons d'une même face. Cette hypothèse est justifiée par l'équation (181) qui montre que l'échange est d'autant plus fort si le transfert d'impulsion $k - k'$ est plus petit.

Le facteur $1/4$ vient de ce que N_{ij} et n_{ij} comprennent des électrons des deux sortes de spin.

A l'équilibre, le potentiel chimique est indépendant de i et j

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial n_{ij}} \right)_T = Z_{ij} - \frac{1}{2} J n_{ij} \quad (231)$$

où Z_{ij} est le potentiel chimique pour $J = 0$.

Le nombre de particules est

$$n_{ij} = \int_{E_{ij}}^{\infty} N_{ij}(E - E_{ij}) f_{ij}(E) dE \quad (232)$$

où

$$f_{ij}(E) = \frac{1}{\frac{E - Z_{ij}}{kT} + 1} \quad (232)$$

On en déduit que

$$\frac{\partial n_{ij}}{\partial \gamma} = \int_{E_{ij}}^{\infty} N_{ij}(E - E_{ij}) \frac{\partial f_{ij}}{\partial E} dE \left(\frac{\partial E_{ij}}{\partial \gamma} - \frac{\partial Z_{ij}}{\partial \gamma} \right) \quad (233)$$

De l'hypothèse que E_{ij} n'est fonction que de γ_{ij} et que le volume est conservé, il découle, pour des raisons de symétrie

$$\sum_j \left(\frac{\partial E_{ij}}{\partial \gamma} \right)_0 = 0 \quad (234)$$

l'indice 0 signifiant que la dérivée doit être calculée dans l'état non déformé $\gamma = 0$.

En outre, le nombre de particules étant indépendant de γ , si nous supposons qu'on a des transferts d'électrons seulement entre faces du même type, il résulte

$$\sum_j \left(\frac{\partial n_{ij}}{\partial \gamma} \right)_0 = 0 \quad (235)$$

et avec (233)

$$\sum_j \left(\frac{\partial Z_{ij}}{\partial \gamma} \right)_0 = 0 \quad (236)$$

et avec (231)

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial \gamma} \right)_0 = 0 \quad (237)$$

de sorte que

$$\left(\frac{\partial Z_{ij}}{\partial \gamma} \right)_0 = \frac{1}{2} J \left(\frac{\partial n_{ij}}{\partial \gamma} \right)_0 \quad (238)$$

A l'aide des relations (232) à (238), on trouve

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \gamma^2} = \sum_{i,j} n_{ij} \left(\frac{\partial^2 E_{ij}}{\partial \gamma^2} \right) + \sum_{i,j} \left(\frac{\partial n_{ij}}{\partial \gamma} \right)_0 \left(\frac{\partial E_{ij}}{\partial \gamma} \right)_0 \quad (239)$$

On peut calculer $\left(\frac{\partial n_{ij}}{\partial \gamma} \right)_0$ à l'aide de (238) et (233) et on trouve finalement

$$G = \sum_{i,j} n_{ij} \left(\frac{\partial^2 E_{ij}}{\partial \gamma^2} \right)_0 + \sum_{i,j} \frac{\int N_{ij} (E - E_{ij}) \frac{\partial f_{ij}}{\partial E} dE}{1 + \frac{J}{2} \int N_{ij} (E - E_{ij}) \frac{\partial f_{ij}}{\partial E} dE} \left(\frac{\partial E_{ij}}{\partial \gamma} \right)_0 \quad (240)$$

Le premier terme provient du changement d'énergie par déplacement des bandes partielles. Le deuxième terme, qui est nul pour une bande pleine, provient du transfert d'électrons entre les différentes surfaces de la zone de Brillouin. Le résultat s'applique aussi bien à des trous qu'à des électrons, cependant n_{ij} doit toujours être interprété en nombre d'électrons du fait qu'il contribue au premier terme pour une bande remplie.

Pour le même modèle (échange important seulement entre électrons de la même face), le calcul de la susceptibilité donne

$$\chi = - \sum_{i,j} \frac{\mu_o^2 \int N_{ij}(E - E_{ij}) \frac{\partial f_{ij}}{\partial E} dE}{1 + \frac{1}{2} J \int N_{ij}(E - E_{ij}) \frac{\partial f_{ij}}{\partial E} dE} \quad (241)$$

En remplaçant $(\partial E_{ij}/\partial \gamma)_0$ par une valeur moyenne $(\partial E/\partial \gamma)_0$, il apparaît que le deuxième terme de la relation (240) est directement proportionnel à la susceptibilité et ceci pour une température quelconque.

$$G(T) = \sum_{ij} n_{ij} \left(\frac{\partial^2 E_{ij}}{\partial \gamma^2} \right) - \frac{1}{\mu_o^2} \left(\frac{\partial E}{\partial \gamma} \right)_0^2 \chi(T) \quad (242)$$

et en dérivant par rapport à la température

$$\frac{\partial G}{\partial T} = \sum_{ij} \frac{\partial n_{ij}}{\partial T} \left(\frac{\partial^2 E_{ij}}{\partial \gamma^2} \right)_0 - \frac{1}{\mu_o^2} \left(\frac{\partial E}{\partial \gamma} \right)_0^2 \frac{\partial \chi}{\partial T} \quad (243)$$

Les premiers termes de cette dernière expression sont petits car $(\partial^2 E_{ij}/\partial \gamma^2)_0$ est faible près de la position d'équilibre et la dérivée $\partial n_{ij}/\partial T$ est nulle pour une bande remplie.

On obtient ainsi une proportionnalité directe entre la contribution de la surface de Fermi aux constantes de cisaillement et la susceptibilité magnétique. Cette même proportionnalité se retrouve dans les coefficients de température. Le but de cette thèse est de chercher expérimentalement si on observe de telles relations.

4.4. Choix du système

Les relations (242) et (243) pour le cisaillement et (180) pour la compressibilité montrent qu'on doit s'attendre à une contribution importante des électrons dans le cas d'une densité d'états élevée ou d'un grand facteur de Stoner. La vérification ne peut pas être faite sur un seul élément ou alliage parce qu'on ne connaît pas les autres contributions. On doit par conséquent choisir une suite d'alliages, aussi simples que possible où la susceptibilité varie de façon continue avec la concentration et présente un maximum ou minimum très prononcé. D'autre part, nous avons vu qu'une distorsion de la zone de Brillouin n'affecte que les états électroniques proches des surfaces de la zone, c'est à dire proche des discontinuités d'énergie. Une étude de la corrélation entre propriétés électroniques et élastiques doit donc

être particulièrement intéressante pour une bande presque vide ou presque pleine. On peut, par exemple, étudier comment varient les constantes élastiques en fonction du nombre d'électrons par atome lorsqu'on remplit une bande. Pour toutes ces raisons, notre choix va naturellement se porter sur la fin d'une des série de métaux de transition c'est à dire dans le cas où on remplit les couches 3d, 4d et 5d. La fin de la série 3d ne convient pas car le Fe, Co et Ni sont ferromagnétiques. Les éléments de la fin des séries 4d et 5d sont paramagnétiques et présentent des propriétés physiques extrêmement similaires. D'après Hansen²⁷⁾, les éléments Rh, Pd et Ag forment entre eux des solutions solides à toutes concentrations et températures. Le diagramme de phase n'est donné que pour le système Pd-Ag. Il est donc possible de faire croître des monocristaux de ces alliages.

Les éléments de la série 5d, Ir et Pt forment des solutions solides mais ce n'est pas le cas des alliages Pt-Au qui se séparent à basse température en une phase riche en Pt et une phase riche en Au.

la figure 19 montre la susceptibilité des alliages Ir-Pt et Pt-Au à 290 et 70°K.²⁹⁾

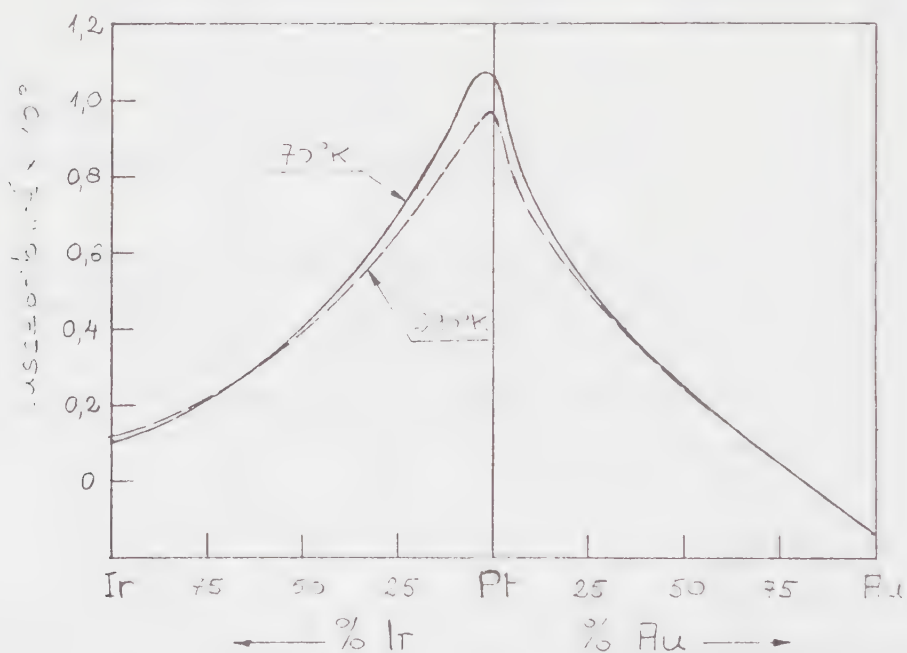


Fig. 19

A température ambiante, on observe un maximum de susceptibilité pour le platine pur, maximum qui se déplace légèrement du côté de l'iridium à basse température.

Un comportement semblable se retrouve dans le système Rh - Pd -Ag. La figure 20 montre comment varient respectivement la chaleur spécifique électronique²⁸⁾ la susceptibilité magnétique des trous 4d à 70 et 290°K²⁹⁾³⁰⁾ et la température

de Debye³⁰⁾.

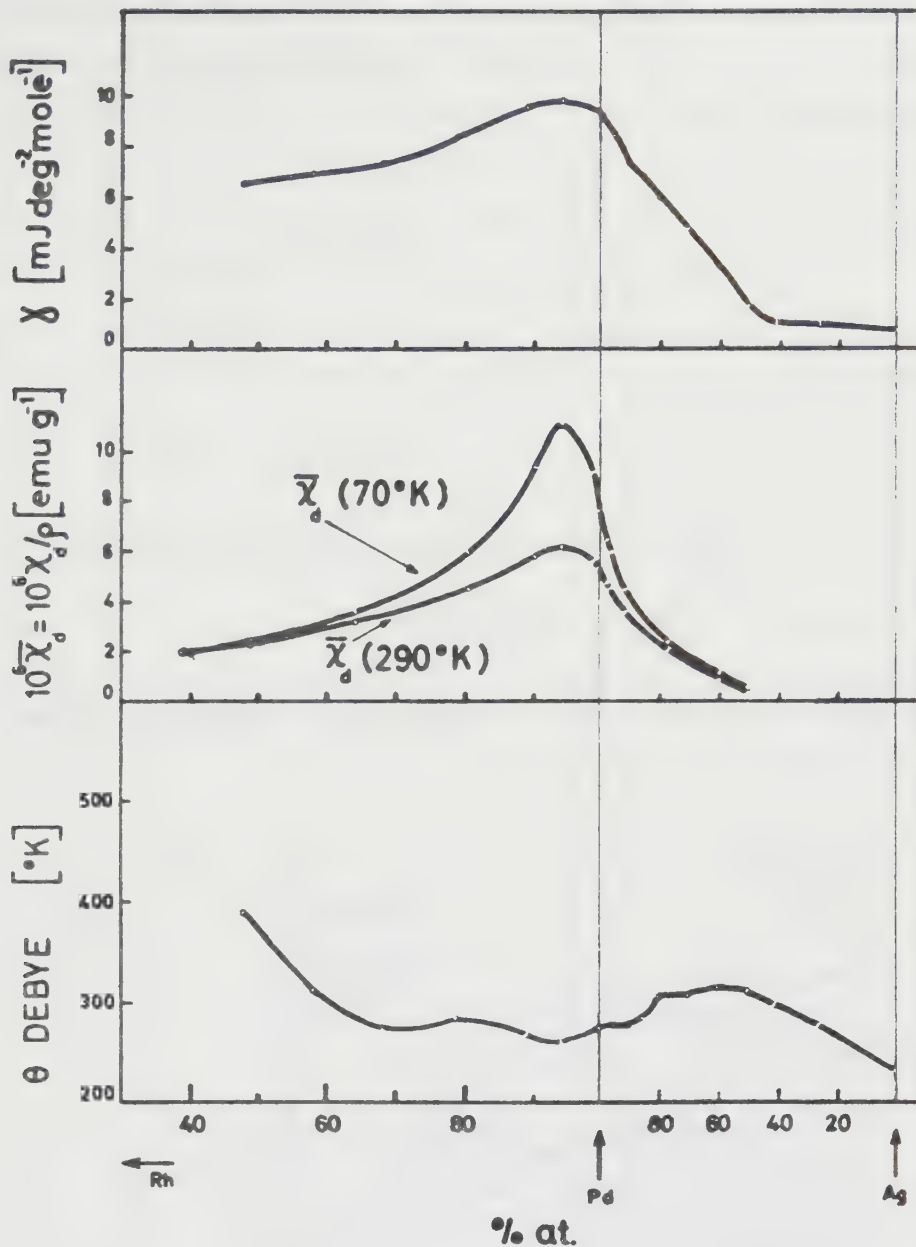


Fig. 20

La susceptibilité des trous 4d a été obtenue à partir de la susceptibilité totale en soustrayant de celle-ci les parties orbitale et diamagnétique estimées sur la base du travail de Seitchik³¹⁾.

La chaleur spécifique électronique, qui est étroitement liée à la densité d'états à la surface de Fermi, a un maximum pour l'alliage $\text{Pd}_{95}\text{Rh}_5$.

La susceptibilité magnétique, qui est augmentée par effet d'échange, passe par un maximum pour la même concentration, ce maximum étant d'autant plus prononcé que la température est basse.

Le Pd est un métal de transition très intéressant car c'est l'élément qui a la plus haute densité d'états au niveau de Fermi. On admet que cette grande valeur est due aux trous dans la bande 4d et que cette bande est essentielle-

ment pleine pour une concentration supérieure à 60 % d'argent.

A part le Pd et les alliages dilués, tous les autres alliages Pd-Rh et Pd-Ag ont une susceptibilité qui se comporte en fonction de la température comme le montre la figure 21.



Fig. 21

La susceptibilité des alliages dilués a été étudiée par Treutmann^{3.1)}. La figure 22 montre le résultat de ses mesures.

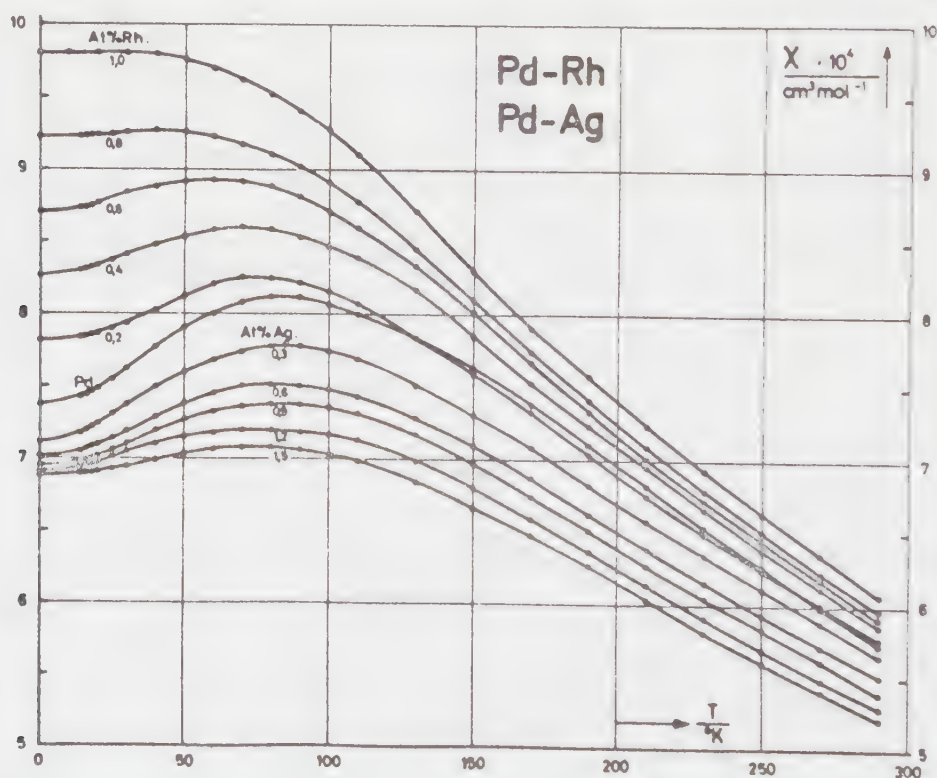


Fig. 22

Le maximum de susceptibilité du Pd à 85°K disparaît progressivement avec la concentration, plus rapidement avec le rhodium qu'avec l'argent.

La température de Debye de la figure 20c présente un minimum très peu prononcé

également pour une concentration de 5 % de Rh. La relation entre température de Debye et vitesse du son (109) montre qu'on doit s'attendre à un comportement analogue pour cette dernière.

Nous avons choisi d'étudier les constantes élastiques en relation avec les propriétés électroniques du système Rh-Pd-Ag pour les raisons suivantes:

- 1°) La singularité de susceptibilité observée dans le système Rh-Pd-Ag est beaucoup plus prononcée que celle du système Ir-Pt-Au.
- 2°) Le système Ir-Pt-Au n'a pas une seule phase dans tout le domaine de concentration. Il n'est donc pas possible de faire pousser des monocristaux de tous les alliages. De plus, les alliages du Pt sont connus pour être difficiles à travailler.
- 3°) Les métaux Rh-Pd-Ag sont relativement moins onéreux que les métaux Ir-Pt-Au.

Au cours de ce travail, il est apparu un supplément de l'ouvrage de Hansen³³⁾ qui indique que le Pd et le Rh ne sont pas miscible. On y trouve le diagramme de phase représenté dans la figure 23.

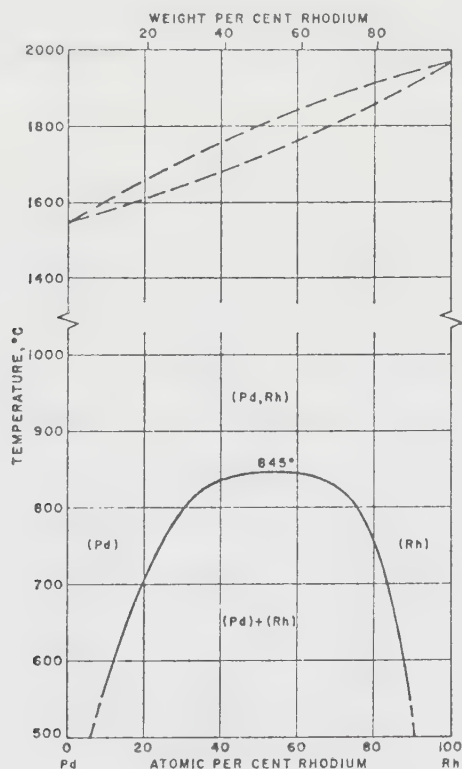


Fig. 23

Pour nos mesures nous avons fait des alliages polycristallins et monocristallins avec des concentrations jusqu'à 20 % de Rh. Une étude par rayon X n'a pas montré de séparation de phases.

Chapitre 5. Méthodes de mesure et appareillages

5.1 Introduction

Notre but est de mesurer les constantes élastiques d'une série d'alliages Rh-Pd et Pd-Ag pour mettre en évidence une corrélation avec la susceptibilité magnétique. On obtient le maximum d'informations en mesurant les 3 constantes élastiques de ces alliages sous forme monocristalline. Comme il est très difficile de faire croître des monocristaux nous avons, dans un premier temps, mesuré les 2 constantes élastiques de ces alliages sous forme polycristalline. Le résultat de ces mesures nous a incité à résoudre complètement le problème. La détermination des constantes est faite indirectement en mesurant la vitesse de propagation d'ondes élastiques dans un échantillon. Les mesures de vitesse du son ont, en général, 2 objectifs différents:

- a) détermination précise de la vitesse absolue pour, comme c'est notre cas, calculer les constantes élastiques.
- b) détermination de la variation de cette vitesse avec certains paramètres comme la température, la pression ou le passage dans l'état supraconducteur.

Les différentes techniques de mesure de la vitesse du son se classent donc naturellement dans ces deux catégories suivant que le but principal est la précision absolue ou la sensibilité à un changement de vitesse. Actuellement, la sensibilité réalisable est invariablement plus grande que la précision avec laquelle une vitesse absolue peut être mesurée.

D'autre part, les techniques de mesure se différencient encore suivant qu'elles utilisent une impulsion ou une onde élastique continue. Dans les techniques utilisant des impulsions avec échos, on détermine la vitesse en mesurant le temps qui sépare les échos. Les techniques utilisant une onde continue sont basées essentiellement sur une méthode de résonance. Utilisables généralement à basse fréquence, ces techniques nécessitent à la fois une détermination précise du maximum d'amplitude d'un champ d'ondes stationnaires et de la fréquence. La fréquence de résonance du mode le plus bas est reliée simplement à la longueur de l'échantillon et à la vitesse de phase de l'onde continue qui forme le champ d'ondes stationnaires.

Nous avons, en fait, deux buts distincts: d'une part mesurer la vitesse absolue et, d'autre part, sa variation avec la température. On admet généralement que la précision maximum obtenue pour la vitesse absolue est de l'ordre de 1%. Etant donné que nous étudions la variation de cette vitesse dans une série d'alliages, nous sommes surtout intéressés à la variation relative avec la

concentration. En utilisant des échantillons de forme identique, on élimine ainsi certaines causes d'erreur ce qui permet d'obtenir une précision relative de l'ordre de 1 o/oo. Comme la variation des constantes élastiques entre la température ambiante et 0°K est généralement de quelques o/o, une précision de 1 o/oo est suffisante pour étudier la variation de la vitesse avec la température. Pour ces raisons nous avons opté pour la plus simple des méthodes d'impulsions avec échos qui est généralement utilisée par les gens qui mesurent des constantes élastiques. Nous allons décrire dans ce chapitre les techniques et appareillages qui nous ont permis d'exciter ces ondes et mesurer leur vitesse de propagation. Nous discuterons également les problèmes posés par ces techniques.

5.2. Méthode d'excitation par transducteur piézoélectrique

La figure 24 montre le principe et l'appareillage utilisé pour cette méthode.

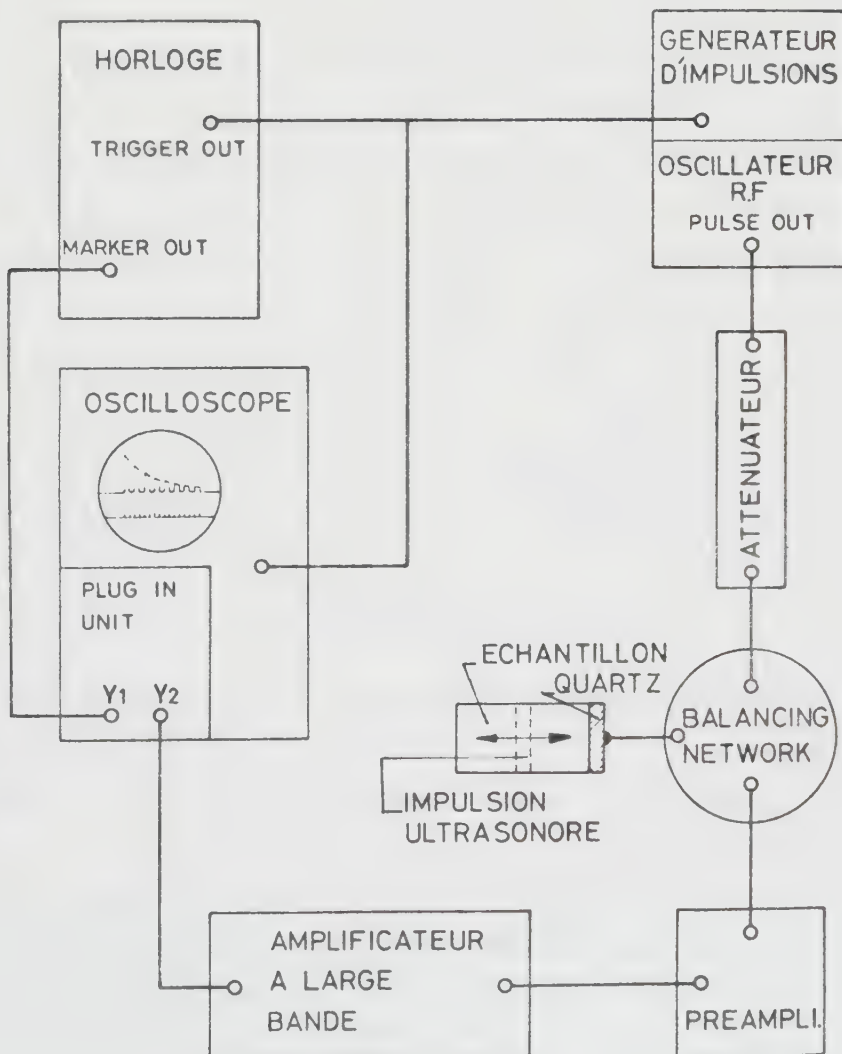


Fig. 24

Le dispositif comprend:

Un oscillateur pulsé	Arenberg	PG 650 C
Un atténuateur 93	Arenberg	
Un "balancing network"	Arenberg	WB 100 S.W.
Un préamplificateur	Arenberg	PA 620 SN
Un amplificateur à large bande	Arenberg	WA 600 D
Un oscilloscope	Tektronix	1 A 1-547
Une horloge à quartz	Tektronix	180 A

Une impulsion ultrasonore est engendrée par un transducteur piézoélectrique. L'impulsion se réfléchit successivement sur les faces de l'échantillon et on la détecte chaque fois qu'elle atteint le transducteur. Avec la disposition de la figure 24, on utilise le même quartz comme émetteur et récepteur. On peut aussi séparer complètement le récepteur de l'émetteur en collant un deuxième transducteur sur l'autre face de l'échantillon.

L'oscillateur pulsé fournit des impulsions dont la forme est représenté par la figure 25.

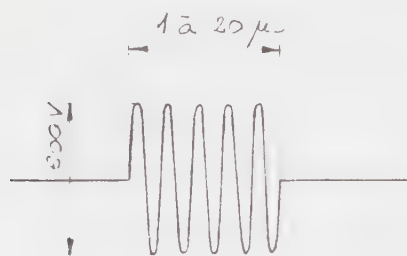


Fig. 25

fréquence 1 à 100 Mc/s

Le rôle du "balancing network" ou éliminateur de surcharge est d'atténuer l'impulsion initiale afin de ne pas saturer les amplificateurs. L'horloge à quartz nous fournit une impulsion toutes les microsecondes avec une stabilité de l'ordre de 10^{-6} .

L'oscilloscope est équipé d'une loupe électronique à déclenchement retardé qui permet d'étaler tout le système des échos d'un facteur 1.000. Il est ainsi possible de mesurer un interval de 1.000 μ s avec une précision de 0,1 μ s.

Les exigences de la méthode

Les méthodes par impulsions doivent en général satisfaire aux exigences suivantes:

1°) L'impulsion ultrasonore doit contenir un certain nombre de sinusoïdes

afin que le spectre de Fourier ne soit pas trop étalé. Cette condition est critique si le milieu est fortement dispersif.

2^o) La distance entre le transducteur et la face réfléchissante doit être grande par rapport à la longueur de l'impulsion ultrasonore afin qu'il n'y ait pas d'ondes stationnaires.

3^o) La distance requise par 2^o) ne doit pas être si grande que l'impulsion est complètement amortie.

Les deux premières exigences limitent l'application de la méthode par impulsions aux fréquences supérieures à 1 Mc/s. Dans le cas des métaux, la vitesse du son dépend très peu de la fréquence de sorte qu'il n'est pas essentiel que le spectre de Fourier soit très étroit.

Pour simplifier les calculs on a avantage à travailler avec une onde plane car dans ce cas la propagation est indépendante de la forme de l'échantillon et semblable à la propagation en milieu infini. La condition pour obtenir une onde plane est que le diamètre du transducteur (et du milieu avec lequel il est en contact) soit au moins égal à 20 fois la longueur d'onde. Nous mesurons des vitesses de l'ordre de 2.000 à 6.000 m/s soit une longueur d'onde, à 10 Mc/s, de 0,2 à 0,6 mm. La condition ci-dessus sera donc remplie si nous prenons des échantillons de 1 cm de diamètre. La durée des impulsions étant de l'ordre de 1 μ s, ceci correspond à une longueur de 2 à 6 mm dans l'échantillon. La condition que la longueur de l'échantillon doit être grande par rapport à la longueur de l'impulsion est satisfaite si nous travaillons avec des échantillons de 2 cm de longueur.

Les conditions ci-dessus nous indiquent qu'on aurait avantage à augmenter la fréquence autant que possible. Si on veut mesurer la vitesse du son, cette fréquence ne joue pas de rôle puisque la vitesse en dépend très peu. En pratique on n'a pas intérêt à travailler avec des fréquences trop élevées pour les raisons suivantes:

1^o) La fréquence de résonance en fonction de l'épaisseur du quartz est donnée par la formule

$$f_{\text{rés.}} = \frac{2880}{e_{\text{mm}}} \text{ kHz} \quad (244)$$

Pour

$f_{\text{rés.}} = 1 \text{ MHz}$	$e \cong 3 \text{ mm}$
10 MHz	$e \cong 0,3 \text{ mm}$
30 MHz	$e \cong 0,1 \text{ mm}$

A 30 MHz les quartz sont extrêmement minces et par conséquent très fragiles.

Nous avons travaillé au début avec de tels quartz mais ils se cassaient tellement souvent que nous avons dû redescendre à 10 MHz. C'est la fréquence utilisée par la plupart des gens qui mesurent des vitesses du son.

2^o) L'atténuation intrinsèque du métal ainsi que l'atténuation due aux interférences que nous allons discuter plus loin, augmentent avec la fréquence

Diamètre du quartz

Le diamètre du quartz devrait en principe être petit par rapport au diamètre de l'échantillon pour éviter les réflexions par la surface latérale comme le montre la figure 26.



Fig. 26

Ces réflexions proviennent de ce que le quartz a une dimension finie et n'émet donc pas une onde rigoureusement plane. Le résultat est que certains échos parcourent un chemin plus long et interfèrent avec les échos principaux. Cela se traduit par une déformation de la décroissance exponentielle comme le montre la figure 27.

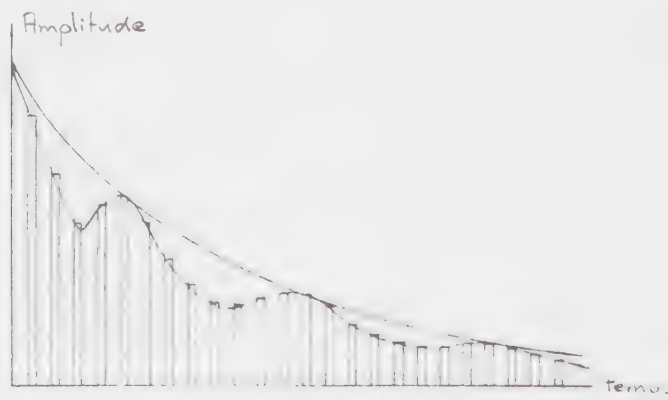


Fig. 27

Ce phénomène, extrêmement important pour les mesures d'atténuation, joue un moins grand rôle en ce qui concerne la vitesse. Pour atténuer cet effet nous avons utilisé des quartz de même diamètre que l'échantillon mais argenté seulement sur un diamètre de 8mm.

Film de liaison

Pour transmettre de l'énergie à l'échantillon il est nécessaire de mettre un film de liaison entre le quartz et la face de l'échantillon.

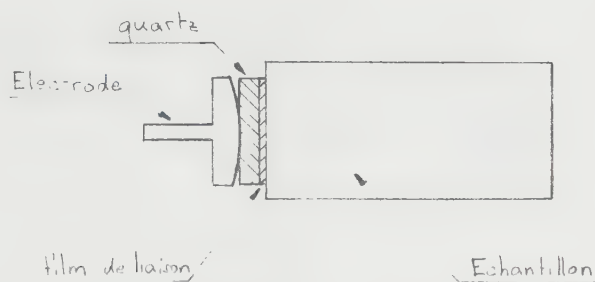


Fig. 28

La substance utilisée pour faire ce film dépend du mode de propagation que l'on mesure et de la température. Pour mesurer une vitesse transversale, il est nécessaire d'avoir un film résistant au cisaillement c'est à dire solide. Par contre, pour un mode longitudinal on peut utiliser un liquide.

La difficulté est de trouver une substance qui ne cède pas à cause de la différence des coefficients de dilatation lorsqu'on refroidit de 300 à 4°K.

Nous avons utilisé une substance développée spécialement à cet effet, la "Nonaq Stopcock Grease" fournie par "Fisher Scientific Company USA".

Cette substance, qui a la consistance d'une graisse à température ambiante, ne transmet des ondes transversales qu'en dessous de 250°K. Elle résiste alors très bien jusqu'à la température de l'hélium liquide. Pour mesurer la vitesse des ondes transversales entre 250 et 300°K, nous avons utilisé du "Salol" (salicylsäure-phenylester), substance organique qui a une température de fusion de 45°C. Pour les ondes longitudinales on peut utiliser la Nonaq dans tout le domaine de température.

Ce joint doit être fait avec beaucoup de soins car sa qualité joue un grand rôle sur le nombre d'échos obtenus. Pour le réaliser on dépose une petite quantité de substance au centre de la face de l'échantillon, on plaque le quartz et on exerce une pression uniforme afin de répartir la substance sur toute la surface du quartz et obtenir un film mince d'épaisseur uniforme. Si son épaisseur n'est pas constante, on a des interférences semblables à celles produites par le non-parallélisme des faces, effet qui est discuté ci-dessous.

Effet du non-parallélisme des faces de l'échantillon

Un transducteur est sensible à la phase de l'onde élastique détectée et la tension qu'on mesure est une réponse intégrée sur toute la surface du transducteur. Tout effet produisant des variations de phase sur la surface du transducteur se traduit par des interférences qui donnent une atténuation supplémentaire à l'atténuation intrinsèque de l'échantillon. Ces déphasages proviennent du non-parallélisme des faces, du film de liaison et des variations de vitesse

dans la section de l'échantillon.

Etudions quantitativement l'effet du non-parallélisme des faces.

On considère un échantillon avec 2 faces faisant un angle θ (fig. 29).

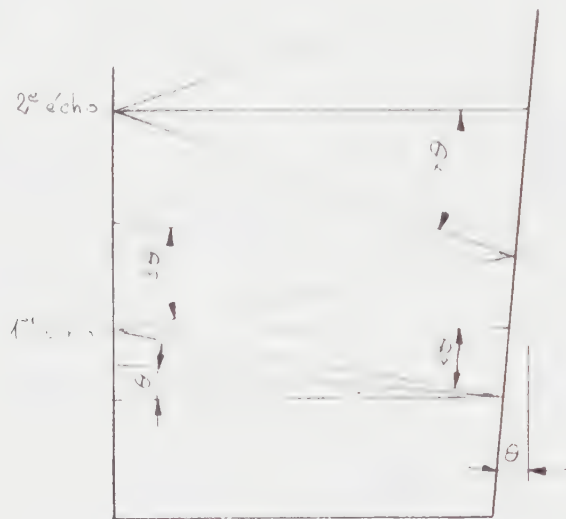


Fig. 29

Calculons la réponse du transducteur au n ième écho.

Soient a le rayon du transducteur, L l'épaisseur de l'échantillon, ν la fréquence et k le vecteur de propagation de l'onde sonore. Après n échos, on a un angle

$$\phi = 2 n \theta \quad (245)$$

entre la normale au transducteur et la direction de propagation. Puisque ceci est l'angle entre le front de l'onde plane et le transducteur, la variation de phase que voit le transducteur en fonction de la distance x au centre est donnée par $kx\phi$ où l'angle ϕ est supposé petit.

Si nous notons l'amplitude initiale de déplacement du transducteur par

$$u(0, t) = e^{i\omega t} \quad (246)$$

alors le déplacement après $2n$ échos sera donné par, en supposant une atténuation nulle de l'échantillon,

$$u(2nL, t) = e^{i(\omega t + k2nL + kx\phi)} \quad (247)$$

Le déplacement moyen du transducteur sera donné par

$$\bar{u} = (\pi a^2)^{-1} \int_S u d\sigma \quad (248)$$

où S est la surface du transducteur.

En remplaçant (245) et (247) dans (248) on obtient, pour le cas d'un transducteur circulaire,

$$\bar{u} = (\pi a^2)^{-1} e^{i(\omega t + k2nL)} \int_{-a}^a 2(a^2 - x^2)^{1/2} e^{i2kn\theta x} dx \quad (249)$$

La résolution de cette intégrale donne³⁴⁾

$$\bar{u} = \sin(\omega t + 2knL) \left(\frac{2J_1(2kan\theta)}{2kan\theta} \right) \quad (250)$$

J_1 étant la fonction de Bessel

Par conséquent l'amplitude de l'enveloppe des échos sera modulée par le facteur

$$\frac{2J_1(2kan\theta)}{2kan\theta} \quad (251)$$

Ce facteur est représenté dans la figure 30 en fonction du paramètre $z = 2kan\theta$

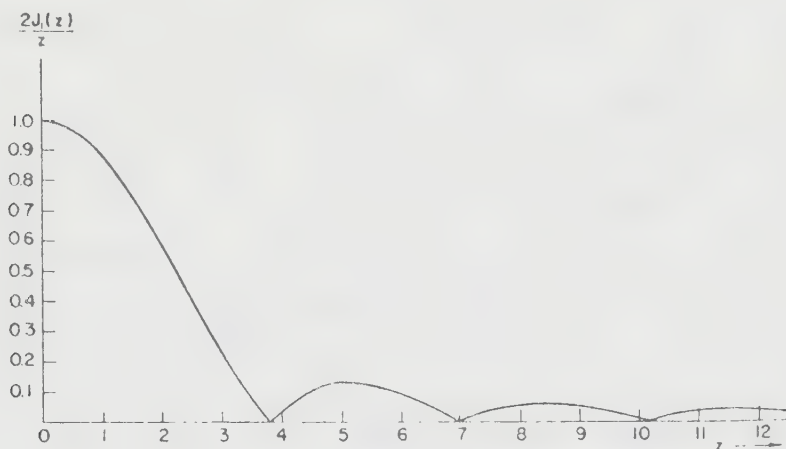


Fig. 30

Le non-parallélisme a donc une grande influence sur l'atténuation mais pas sur la vitesse. Pour avoir une mesure de la vitesse aussi précise que possible il faut s'arranger que l'atténuation due à cet effet soit beaucoup plus faible que l'atténuation intrinsèque du métal de l'échantillon c'est à dire que tous les échos visibles se trouvent avant le premier zéro de la fonction (251). Calculons le nombre d'échos jusqu'au premier zéro de cette fonction

$$n = \frac{3.8 v}{4\pi \nu a \theta} \quad (252)$$

où v est la vitesse de propagation.

On voit déjà que l'atténuation due au non-parallélisme augmente avec la fréquence

C'est une raison supplémentaire de ne pas travailler avec des fréquences trop élevées pour mesurer des vitesses.

Avec la technique d'usinage décrite ci-dessous, nous obtenons des surfaces dont l'écart de distance ne dépasse pas 1 micron sur 10 mm soit un angle de l'ordre de 10^{-4} radians. Pour le Pd en vitesse longitudinale et une fréquence de 10 Mc/s, on trouve $n = 155$ échos. Le nombre d'échos que nous avons observé étant dans tous les cas plus faible, on en déduit que le parallélisme est suffisant pour le but que nous voulons atteindre.

Un effet en tous points identique à celui que nous venons de discuter peut se produire si le film de liaison n'a pas une épaisseur uniforme. Cette condition est assez difficile à satisfaire avec des quartz de grand diamètre et il est souvent nécessaire de refaire plusieurs fois le collage jusqu'à ce qu'on obtienne un résultat satisfaisant.

Un effet d'interférences peut encore se produire si l'échantillon présente des inhomogénéités comme par exemple une variation de la densité des dislocations. Les constantes élastiques d'un solide avec dislocations sont légèrement plus petites que celles du même solide sans dislocations. Ceci est dû au fait que sous l'action d'une tension les dislocations peuvent se mouvoir ce qui rend le solide moins rigide qu'en absence de dislocations. On a montré expérimentalement³⁵⁾ que les modules mesurés peuvent être de l'ordre de 1 % plus petits que la vraie valeur; la valeur précise de cet écart dépend de la densité de dislocations, du contenu d'impuretés et du traitement thermique.

On montre théoriquement³⁶⁾ que le changement du module doit être directement proportionnel à la densité de dislocations. Comme cette densité varie entre 0 et $10^{12}/\text{cm}^3$ en passant d'un échantillon recuit à un échantillon fortement travaillé à froid, on peut raisonnablement s'attendre à une variation de densité d'un facteur 2 à 3 dans les différentes parties de l'échantillon.

Il en résulte que la vitesse d'une onde varie à travers l'échantillon et une onde originalement plane sera déformée sur son trajet. Si l'onde est détectée par un transducteur sensible à la phase, des effets d'interférences du type décrit plus haut auront lieu quand bien même l'échantillon a des faces parfaitement planes et parallèles.

Quartz

Pour exciter des ondes longitudinales, nous utilisons des quartz coupe X.

Ce sont des cristaux obtenus en tranchant un cristal de quartz perpendiculairement à l'axe X et qui ont la propriété de varier d'épaisseur lorsqu'on applique une tension électrique parallèle à l'axe X.

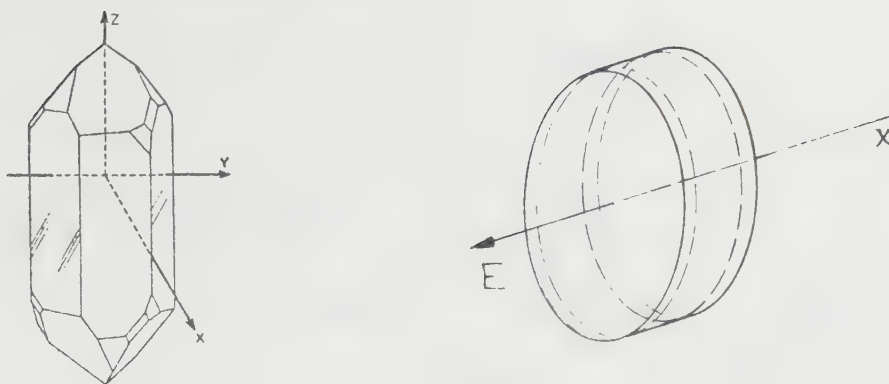


Fig. 31

Pour exciter des ondes transversales, nous utilisons des quartz coupe Y. Lorsqu'on applique une tension parallèlement à l'axe Y, le cristal subit un cisaillement dans le plan XY comme le montre la figure 32.

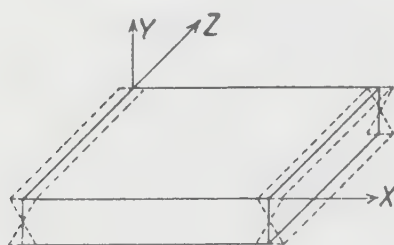


Fig. 32

La polarisation de l'onde transversale excitée est donnée par la direction X.

Modes de propagation

Nous avons étudié au paragraphe 2.7. la propagation d'une onde plane suivant les différents axes de symétrie du cristal. Nous avons montré que seule la propagation dans la direction (110) nous donne 3 vitesses non dégénérées qui permettent la détermination complète de c_{11} , c_{12} et c_{44} . Par conséquent, on usine des faces perpendiculaires à cet axe du cristal et on colle les quartz sur ces faces comme le montre la figure 33.

Le mode transversal qui se propage à la vitesse $\sqrt{c_{44}/\rho}$ est excité lorsque la direction X est parallèle à l'axe (001) du cristal. Le deuxième mode transversal est obtenu lorsque cette direction est parallèle à l'axe $(\bar{1}10)$. L'orientation du quartz par rapport au cristal peut se faire, en principe, entièrement par rayons X. Cette opération est assez longue et il est difficile

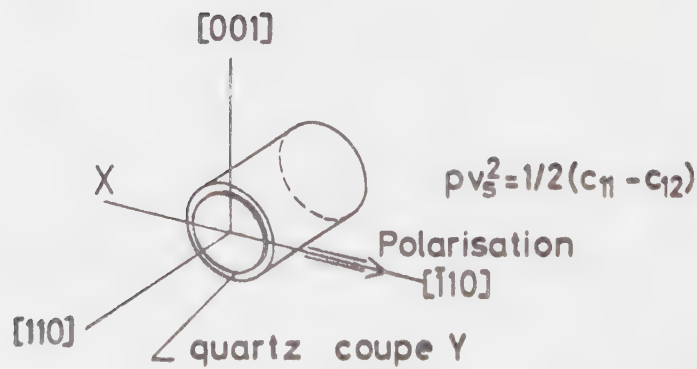
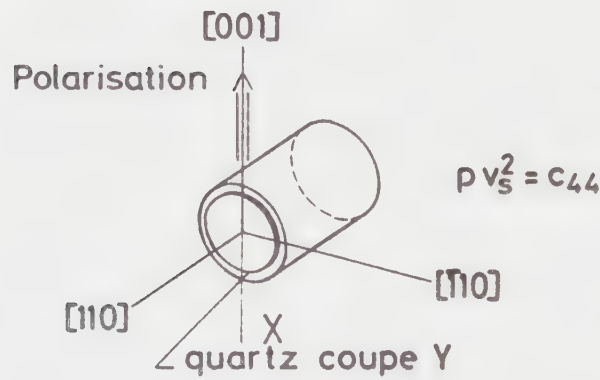
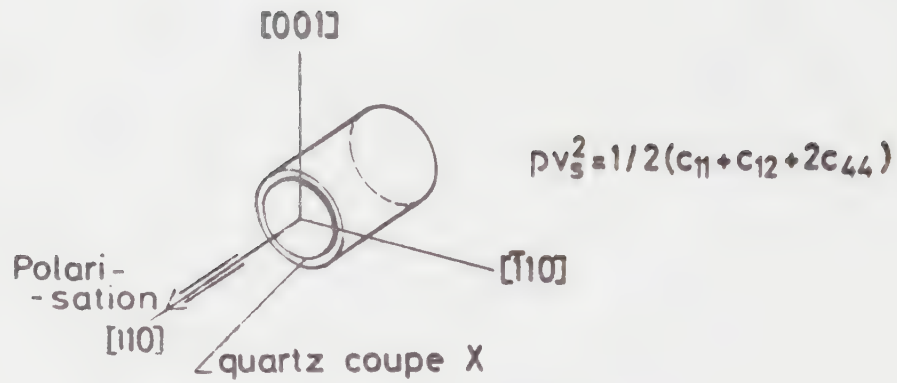


Fig. 33

de faire un repère fixe sur le quartz. Nous avons préféré chercher cette orientation par tâtonnements en collant pour commencer, le quartz au hasard. Si on est en dehors d'une direction cherchée, il apparaît nettement sur l'oscilloscope, les 2 systèmes d'échos correspondant aux deux modes de propagation. Il suffit alors de refaire le collage en tournant le quartz jusqu'à ce qu'on obtienne uniquement le mode désiré.

Défaut d'orientation des faces

Les faces de l'échantillon doivent être perpendiculaires à l'axe (110) du cristal. L'orientation de cet axe étant déterminée par rayon X, on a toujours, en moyenne, une erreur de l'ordre de 1^0 par rapport à la direction idéale.

Un calcul de la variation relative de vitesse due à une erreur d'orientation a été fait par Waterman³⁷⁾. Le résultat pour la direction de propagation (101) dans le système cubique est

$$\frac{1}{\theta^2} \left(\frac{\Delta v_1}{v_1} \right)_{\max} = \frac{-2K_1 K_3}{2(c_{11} - c_{12})} \quad (252)$$

$$\frac{1}{\theta^2} \left(\frac{\Delta v_2}{v_2} \right)_{\max} = \frac{K_1(3 - K_4)}{2c_{44}} \quad (253)$$

$$\frac{1}{\theta^2} \left(\frac{\Delta v_3}{v_3} \right)_{\max} = \frac{K_1(2K_3 + 1)}{2(c_{11} + c_{12} + 2c_{44})} \quad (254)$$

avec:

$$v_1 = [(c_{11} - c_{12})/2\rho]^{1/2} \quad (255)$$

$$v_2 = (c_{44}/\rho)^{1/2} \quad (256)$$

$$v_3 = [(c_{11} + c_{12} + 2c_{44})/2\rho]^{1/2} \quad (257)$$

$$K_1 = c_{11} - c_{12} - 2c_{44} \quad (258)$$

$$K_2 \cong \frac{K_1}{(c_{44} - c_{11})} + 2 \quad (259)$$

$$K_3 = \frac{K_1}{(c_{12} + c_{44})} + \frac{3}{2} \quad (260)$$

$$K_4 = \frac{K_1}{2(c_{11} + c_{12})} + \frac{3}{2} \quad (261)$$

Dans le cas du Pd, par exemple

$$c_{11} = 2,32 \cdot 10^{11} \text{ N/m}^2 \quad (\text{à } 0^0\text{K})$$

$$c_{12} = 1,742 \cdot 10^{11} \text{ "}$$

$$c_{44} = 0,718 \cdot 10^{11} \text{ "}$$

on trouve pour $\theta = 1^0$ soit 0,0175 rad

$$\frac{\Delta v_1}{v_1} = 0,75 \% \quad \frac{\Delta v_2}{v_2} = 0,3 \% \quad \frac{\Delta v_3}{v_3} = 0,09 \%$$

soit dans tout les cas inférieur au $\%$. La précision d'orientation est donc cohérente avec la précision de mesure.

Usinage des échantillons

Nos cristaux, obtenus par la méthode décrite au chapitre suivant, se présentent sous une forme à peu près cylindrique, l'axe de ce cylindre étant en général dans un angle de 3 à 4° autour de l'axe (110) du cristal. Nous devons usiner des faces aussi perpendiculaires que possible à cet axe et, ce qui est plus important, extrêmement planes et parallèles afin de diminuer l'atténuation au maximum. L'orientation est déterminée par rayons X en faisant un diagramme de Laue à l'aide d'une caméra Polaroid, le cristal étant monté sur un goniomètre que nous avons construit. La figure 34 montre le goniomètre et la caméra Polaroid montés sur le générateur de rayons X.



Fig. 34

La caméra Polaroid possède une couche sensible qui devient fluorescente sous l'action des rayons X. Ce dispositif permet d'obtenir un diagramme de Laue en 10 minutes alors que le film classique nécessite au moins 2 heures de pose.

Lorsque le cristal est orienté, on usine la première face par électroérosion comme le montre la figure 35.



Fig. 35

Le même goniomètre est utilisé pour l'orientation et l'usinage ce qui évite toute erreur d'orientation entre les deux opérations.

On retourne ensuite le cristal et on refait la même opération pour l'autre face. On obtient donc un cylindre avec 2 faces perpendiculaires à 1° près de l'axe (110) mais dont la planéité et le parallélisme ne sont pas suffisants pour une mesure de la vitesse du son. Pour cela nous sommes encore obligés de roder les deux faces en procédant de la façon suivante:

On monte le cylindre dans un support en laiton de longueur telle que les faces de l'échantillon dépassent de quelques centièmes de millimètre comme le montre la figure 36

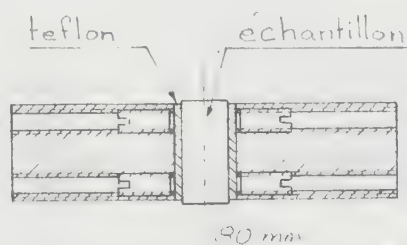


Fig. 36

Par tournage on arrive facilement à faire de tels supports avec une erreur de parallélisme inférieure à 0,01 mm sur 80 mm soit de l'ordre de 1 micron sur 1 cm. A l'aide de la même électrode que sur la figure 35, on usine de nouveau les faces du cylindre jusqu'à ce que l'électrode commence à usiner le support en laiton. A cet instant, le cylindre dépasse encore le support d'environ 0,01 mm. Finalement on rode, à l'aide d'un abrasif (oxyde d'aluminium ou pâte de diamant), le support avec l'échantillon sur un plateau de fonte tournant. Ce procédé permet d'obtenir rapidement des faces dont la distance varie de moins d'un micron (contrôlée à l'aide d'un comparateur).

Canne de mesures

La figure 37 montre une coupe de la canne de mesures que nous avons construite pour mesurer les vitesses du son en fonction de la température de 300 à 4°K.

L'échantillon est monté entre 2 pièces semi-circulaires de cuivre dans lesquelles sont noyées les thermocouples (Cu-Constantan pour les mesures entre 77 et 300°K et AuFe-Chromel pour les mesures entre 4 et 77°K). L'électrode en contact avec le quartz peut être déplacée depuis le sommet de la canne à l'aide d'un tube en acier inoxydable. Nous avons construit ce dispositif parce que nous avons eu des difficultés de pression entre l'électrode et le quartz dans les premiers supports rudimentaires que nous avons construits. On peut de cette façon régler la pression même lorsque l'échantillon est à basse température.

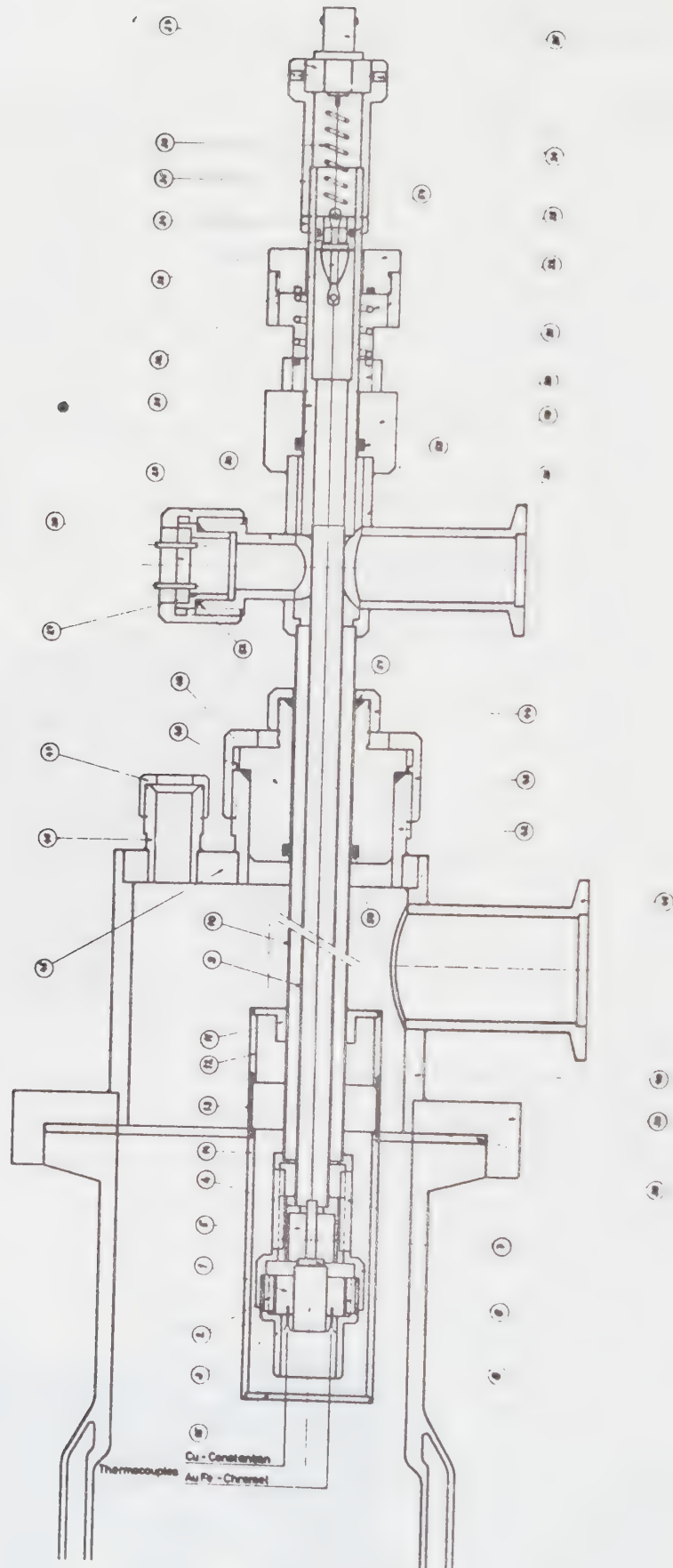


Fig. 37

La variation de température est obtenue en déplaçant la canne dans le gradient de température d'un dewar contenant de l'hélium liquide pour les mesures entre 4 et 77°K et de l'azote liquide pour les mesures jusqu'à la température ambiante. Les mesures de vitesse du son peuvent se faire au vol car il suffit de quelques secondes pour les faire. En remontant très lentement la canne au-dessus du niveau du liquide, on obtient une variation très lente de la température qui peut ainsi être considérée comme constante pendant une mesure de vitesse. Pour ces mesures il n'est pas nécessaire de stabiliser la température car la vitesse du son n'en dépend que très peu de sorte que même si des petits gradients de température sont présents, l'erreur introduite est négligeable.

Les échos

La figure 38 montre, pour exemple, le système d'échos obtenu avec un monocristal de Pd en mode longitudinal.

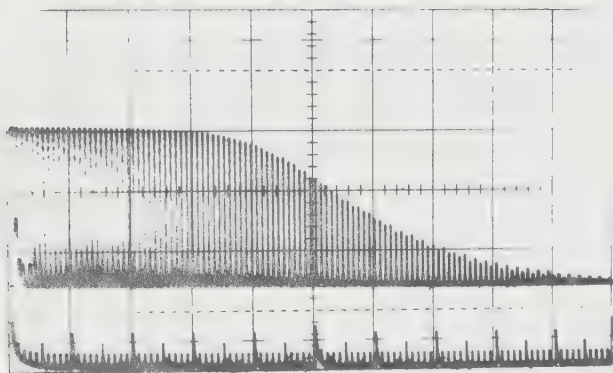


Fig. 38

L'amplitude constante observée au début est due à la saturation de l'amplificateur de réception. Les échos sont détectés et redressés. La figure 39 montre l'image d'un écho donnée par la loupe électronique

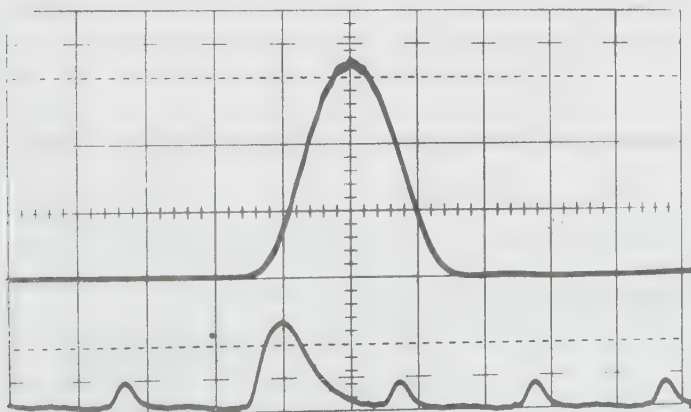


Fig. 39

La deuxième trace montre les impulsions émises toutes les microseconde par l'horloge à quartz.

La figure 40 montre la forme non détectée des impulsions.

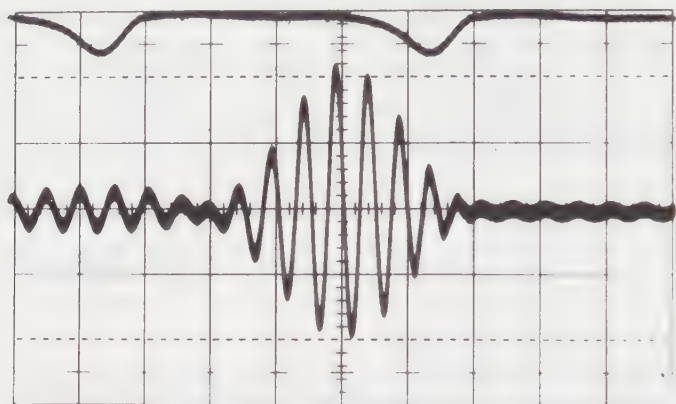


Fig. 40

Le temps qui sépare 2 échos est mesuré en prenant un repère fixe sur l'écho comme par exemple le maximum de l'impulsion de la figure 39. Une mesure précise nécessite donc un grand nombre d'échos peu déformés. Pour les mesures en fonction de la température, on suit un pic de la figure 40 en restant sur le même écho. La sensibilité est donc plus grande que la précision absolue de la mesure.

Difficultés avec les polycristaux

La méthode de mesure que nous venons de discuter pour les monocristaux peut être utilisée sans autre pour les polycristaux. Les premières mesures sur la série d'alliages RhPd, PdAg ont été faites par cette méthode sur des alliages polycristallins parce qu'on n'était pas encore capable de faire des monocristaux. Ces mesures n'ont pas été concluantes du fait qu'on obtient dans la plupart des cas que 1 ou 2 échos mesurables de sorte que la précision de mesure n'est pas suffisante. La figure 41 montre comme exemple, les échos obtenus dans l'échantillon de Rh pur polycristallin. C'est le cas le plus favorable de toute la série de nos alliages.

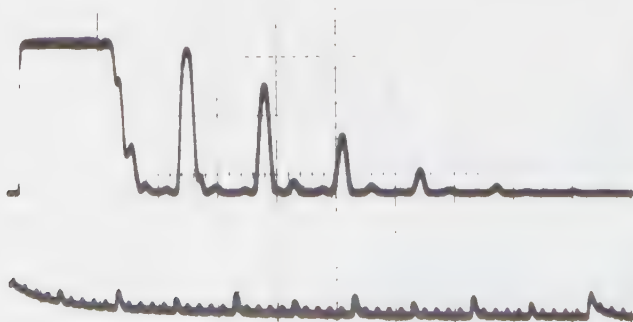


Fig. 41

Cette forte atténuation est due aux interférences provoquées par les différents grains. Dans un polycristal, la grosseur des grains est très variable suivant le traitement thermique subi et leur orientation est aléatoire. Considérons une onde plane qui se propage dans l'échantillon de la figure 42.

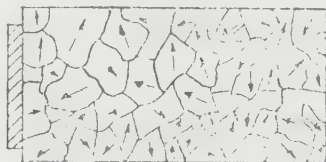


Fig. 42

Les flèches représentent les directions des axes cristallins.

Nous avons vu au paragraphe 2.7. que la vitesse de propagation dans la direction des axes de symétrie principaux du système cubique est donnée, dans le cas du mode longitudinal, par:

$$v_1 = (c_{11}/\rho)^{1/2} \quad \text{dans la direction (100)}$$

$$v_1 = [(c_{11} + c_{12} + 2c_{44})/2\rho]^{1/2} \quad " \quad " \quad (110)$$

$$v_1 = [(c_{11} + 2c_{12} + 4c_{44})/3\rho]^{1/2} \quad " \quad " \quad (111)$$

Dans le cas du Pd on trouve

$$v_1(100) = 4.377 \text{ m/s}$$

$$v_1(110) = 4.764 \text{ m/s}$$

$$v_1(111) = 4.887 \text{ m/s}$$

La vitesse varie donc sensiblement avec l'orientation et pour que le front d'onde ne soit pas déformé il est nécessaire que chacun de ses points traverse la même épaisseur de cristaux avec une orientation donnée. Ceci n'est possible que si la distribution de la direction des cristaux est homogène dans la section de l'échantillon, situation irréalisable pratiquement. Or nous avons vu que de très petites différences de longueur ou, ce qui revient au même, de vitesse suffisent pour atténuer complètement les échos par interférences. On comprend maintenant pourquoi cette technique donne de très mauvais résultats dans les polycristaux. La situation est encore plus grave pour les mesures d'atténuation où il ne faut même pas songer à les utiliser. La difficulté dans cette méthode vient de ce qu'on utilise une onde dont

front occupe une surface importante. Si nous voulons malgré tout faire des mesures sur des échantillons polycristallins, il faut trouver une technique d'excitation complètement différente.

5.3. Méthode d'excitation par magnétostriction

Le professeur D. Maeder³⁸⁾ nous a suggéré une technique où on utilise un fil magnétostrictif pour exciter des ondes dans des barres minces et allongées. On évite ainsi les difficultés inhérentes à la méthode précédente mais les vitesses de propagation sont alors différentes de celles du milieu infini. La figure 43 montre le principe de cette technique pour exciter des ondes torsionnelles (fig. 43a) et extensionnelles (fig. 43b).

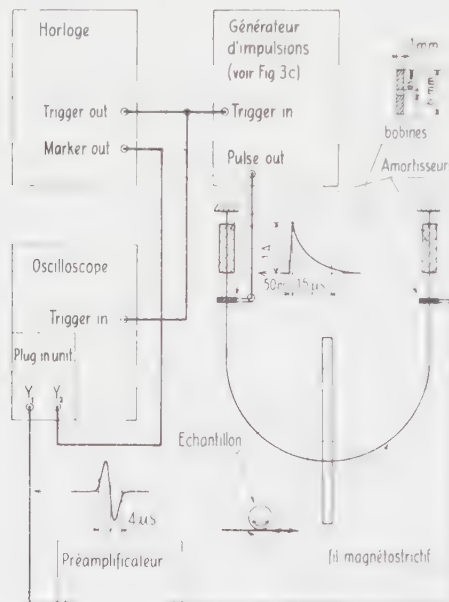


Fig. 43a

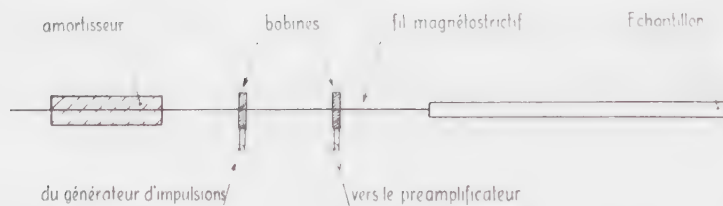


Fig. 43b

La figure 43c montre le schéma du générateur d'impulsions construit spécialement à cet effet.

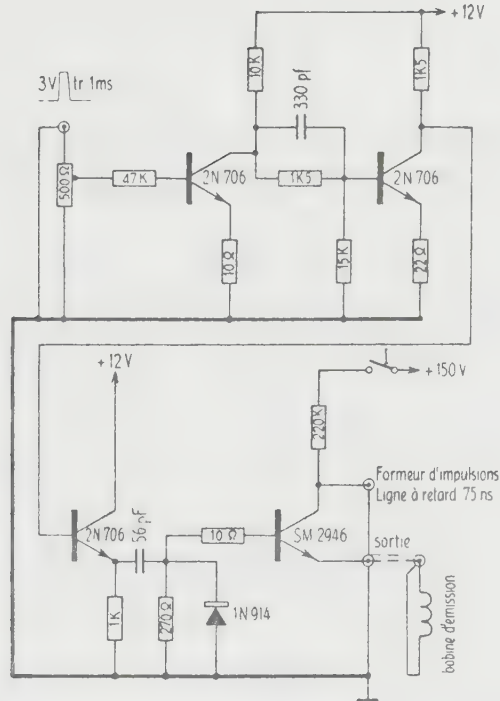


Fig. 43c

Les échantillons ont dans cette méthode la forme de fils de 10 cm de longueur et de 1,8 mm de diamètre. L'observation des signaux et la mesure du temps se font au moyen de l'oscilloscope et de l'horloge utilisés dans la première expérience. Pour faciliter la mesure, nous avons construit un préamplificateur à transistors qui possède un gain de 100.

Les bobines d'émission et de réception dont les dimensions sont données dans la figure 43a ont respectivement 150 et 200 spires; elles ont été fournies par la maison Ebauches S.A. (Neuchâtel).

Le générateur envoie une impulsion de courant dans la bobine émettrice qui excite une onde élastique longitudinale dans le fil magnétostrictif. Avec la disposition de la figure 43a, cette onde longitudinale excite une onde torsionnelle dans l'échantillon qui est collé tangentiellement au fil magnétostrictif. Cette onde est réfléchiée aux extrémités de la barre et excite à son tour une onde longitudinale au point où est collé le fil. Cette dernière produit un signal dans la bobine réceptrice qui, après amplification est envoyé dans l'oscilloscope.

Le fil magnétostrictif n'étant pas collé à l'extrémité du barreau, on excite en fait 2 ondes se propageant en sens inverse et qui se rejoignent lorsqu'elles ont parcouru 2 fois la longueur totale de l'échantillon. La figure d'échos résultante est montrée dans la figure 44.

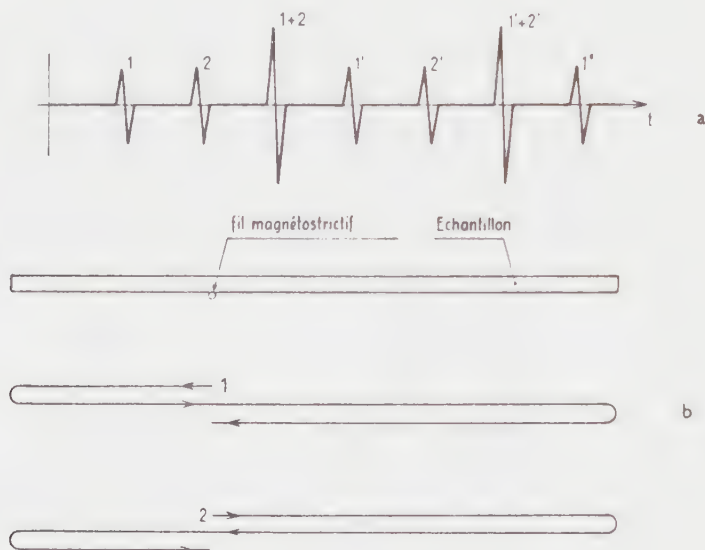


Fig. 44

La vitesse est obtenue en divisant le double de la longueur de l'échantillon par le temps qui s'écoule entre 2 échos semblables, par exemple les échos (1 + 2); de ce fait la position du collage du fil n'intervient pas dans la mesure. La vitesse de l'onde torsionnelle est sans dispersion, indépendante du rayon de l'échantillon et égale à

$$v_{t_2} = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (262)$$

(Nous admettons que les constantes élastiques ne dépendent pas de la fréquence pour nos fréquences de mesure)

Le fil magnétostrictif a un diamètre de 0,3 mm, il est fabriqué par "Vacuum-schmelze Hanau" sous la désignation "Vacoflux". La transmission d'énergie à l'échantillon est favorable si le diamètre du barreau est de l'ordre de 2mm. La largeur des signaux reçus étant de l'ordre de 4 μ s, cela nous indique que les fréquences maximums importantes qui interviennent sont de l'ordre de 250 kHz, ce qui correspond, pour une vitesse de 3.000 m/s, à une longueur d'onde de 1,2 cm. La condition qui nous impose une longueur d'échantillon grande par rapport à la longueur de l'impulsion est satisfaite avec des barreaux de 100 mm.

Le fil magnétostrictif est collé sur l'échantillon avec du Salol pour les mesures de 250 à 300°K et de la Nonaq Stopcock Grease pour les mesures

à plus basse température. La meilleure technique serait de souder par point le fil et l'échantillon mais le changement d'échantillon devient alors extrêmement compliqué car il faudrait chaque fois changer le fil magnétostrictif. On voit sur la figure 43a que des amortisseurs sont fixés sur le fil magnétostrictif derrière les bobines émettrice et réceptrice. Leur rôle est d'éliminer les réflexions aux extrémités du fil magnétostrictif et simplifier ainsi la figure des échos.

Il est nécessaire, pour obtenir une onde d'amplitude suffisante, d'avoir une certaine aimantation du fil magnétostrictif à l'intérieur des bobines d'émission et de réception. Cette aimantation est produite à l'aide de petits aimants permanents placés au voisinage des bobines.

Dans la disposition de la figure 43b, l'échantillon et le fil magnétostrictif sont placés bout à bout et on excite ainsi des ondes extensionnelles. L'extrémité du fil est collée à la face de l'échantillon avec les mêmes produits que pour le mode torsionnel.

Nous avons vu au paragraphe 2.7. que les ondes extensionnelles se propagent, dans une bonne approximation, à la vitesse

$$v = \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (263)$$

Puisque nous pouvons déterminer G et E , il devrait donc être possible de calculer la compressibilité à partir de la relation

$$E = \frac{9KG}{3K + G} \quad (264)$$

Montages expérimentaux

Les premières mesures ont été faites à l'aide des montages représentés dans la figure 45.

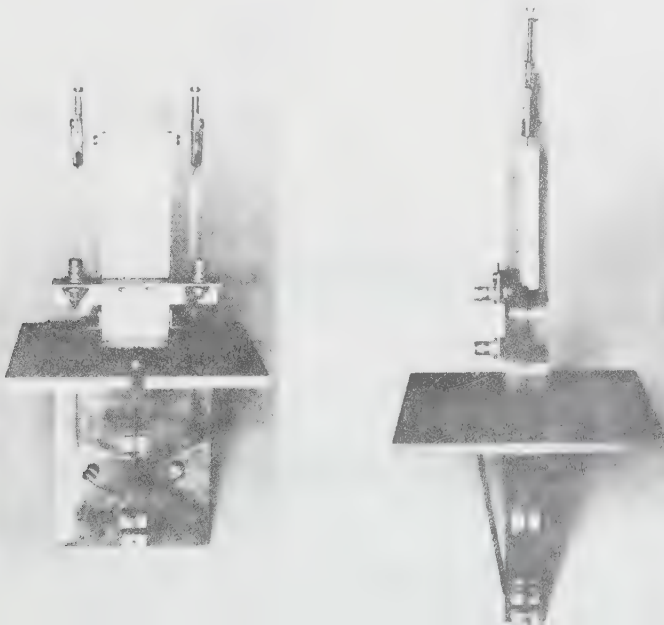


Fig. 45

Dans le cas des ondes torsionnelles, le fil magnétostrictif a la forme d'un U afin de permettre d'immerger l'échantillon dans un gaz liquéfié pour les mesures à basse température (azote liquide).

Ces 2 constructions nous ont permis de mesurer les vitesses à température ambiante et à 77°K . Nous avons ensuite été conduits à développer une canne pour mesurer les vitesses en fonction de la température jusqu'à 4°K .

La figure 46 donne un schéma des 2 dispositifs que nous avons construits.

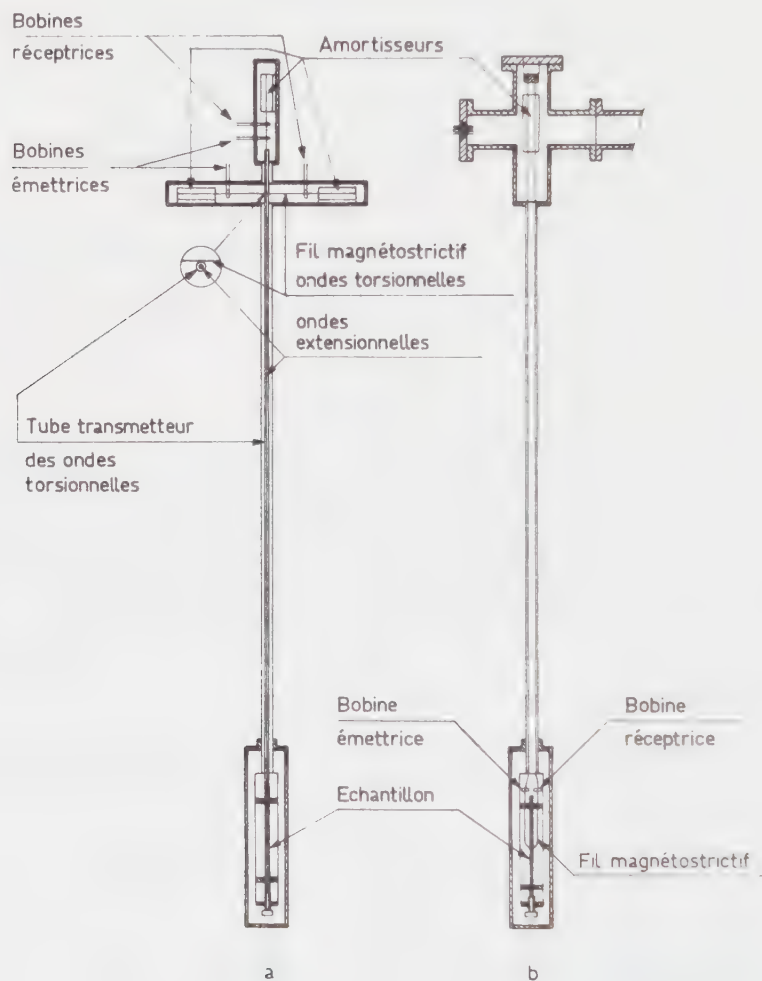


Fig. 46

Le système, comprenant les bobines d'excitation et de détection, le fil magnétostrictif et le support d'échantillon, est dans une enceinte étanche. Les difficultés inhérentes à cette méthode sont de maintenir le fil magnétostrictif sans introduire des réflexions parasites. Les amortisseurs destinés à supprimer les échos aux extrémités du fil doivent rester à température ambiante pour être efficaces.

Le premier montage était prévu pour mesurer la vitesse de propagation des ondes torsionnelles et extensionnelles. Les ondes torsionnelles sont transmises à l'échantillon par un petit tube en acier inoxydable de même diamètre que l'échantillon et les ondes extensionnelles par un fil magnétostrictif passant à l'intérieur de ce tube. Cette canne de mesure n'a pas donné de bons résultats à cause de l'atténuation subie par les ondes sur le long trajet qu'elles ont à parcourir entre les bobines d'excitation et l'échantillon. Dans le montage de la figure 46b, les bobines sont placées le plus près possible de l'échantillon pour réduire au maximum la distance parcourue par les ondes dans le fil magnétostrictif. Cette disposition pour les ondes torsionnelles permet d'obtenir de bons résultats dans toute la gamme de température et de mesurer dans la plupart des cas une dizaine d'échos, soit un temps de parcours de l'ordre de $1000 \mu\text{sec.}$, avec une précision d'environ 0,5 %. Nous n'avons pas construit de canne semblable pour les ondes extensionnelles; cette mesure ne donne pas de renseignements nouveaux car les modules E et G sont pratiquement proportionnels et toutes les singularités observées sur G se retrouvent sur E.

La variation de température de l'échantillon est obtenue en déplaçant la canne de mesure dans le gradient d'un dewar à hélium. La mesure de température est faite au moyen de deux thermocouples placés aux extrémités de l'échantillon, permettant ainsi de contrôler le gradient qui, en général, ne dépassait pas un degré.

Les échos

La figure 47 montre le système d'échos obtenu pour le mode torsionnel dans un échantillon de Pt.

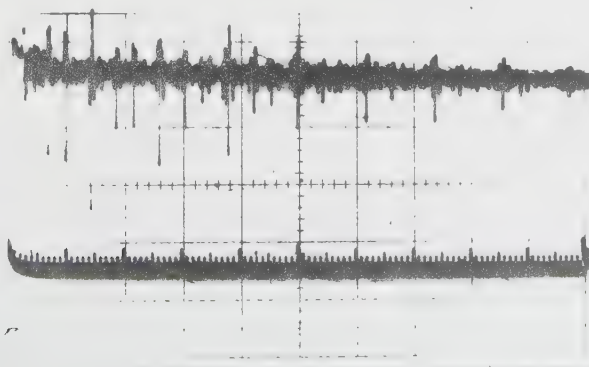


Fig. 47

et la figure 48 le système d'échos obtenu pour le mode extensionnel dans le même échantillon.

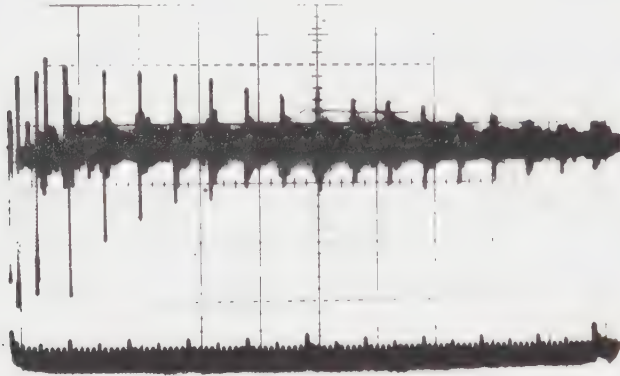


Fig. 48

On a relativement plus d'échos dans le second cas, mais le rapport signal/bruit est plus petit en raison de la dispersion.

Remarquons enfin que l'excitation par magnétostriction a de grands avantages par rapport à l'excitation par quartz:

- simplification considérable de l'appareillage
- économie de matière (échantillons de 3 g au lieu de 20 g)
- simplification dans la préparation des échantillons, car il n'est pas nécessaire d'avoir des faces extrêmement planes et parallèles
- économie sur les quartz coûteux et fragiles.

Elle présente néanmoins des inconvénients puisqu'elle est limitée à des fréquences relativement basses et elle n'est pas facilement applicable à l'étude d'échantillons monocristallins.

Chapitre 6. Metallurgie

6.1. Introduction

La préparation des échantillons a joué un rôle prépondérant dans ce travail. Les mesures de Belmahi¹⁸⁾ sur des alliages polycristallins fournis par l'industrie, ont clairement démontré qu'il est absolument nécessaire d'avoir un contrôle très strict de la préparation des échantillons. Le meilleur contrôle qu'on puisse avoir est évidem de les faire soi-même. Le problème est relativement simple pour les échantillons polycristallins utilisé dans la technique d'excitation par magnétostriction, mais il se complique singulièrement dans le cas de la croissance de monocristaux qui, en fait, est un art en soi. C'est ce problème que nous allons surtout traiter dans ce chapitre, où nous décrirons les appareils et techniques mis en oeuvre pour faire croître une série de monocristaux d'alliages RhPd et PdAg.

6.2. Les alliages polycristallins

Les alliages utilisés pour faire des fils polycristallins ont été fondus dans un four à arc. Nous avons utilisé les éléments suivants:

Pd	pureté	99,99 %	fourni par Heraeus, Hanau,
Rh			

Ag	pureté	99,999 %	fourni par Engelhard, Zürich
----	--------	----------	------------------------------

La forme finale est obtenue par laminage et étirage à froid avec plusieurs recuits intermédiaires à 1000°C sous vide. Ces recuits ont uniquement pour but d'éliminer les tensions internes. Nous avons constaté qu'il faut éviter toute recristallisation car si les grains deviennent trop gros, la transmission du son devient mauvaise même avec la technique des fils.

Dans la série d'alliages RhPd, nous ne sommes pas allés au-delà de 20 % de Rh parce que d'une part les alliages devenaient beaucoup trop durs pour notre procédé de fabrication et d'autre part nous savions des premières mesures, que nous sortions de la zone intéressante pour ce travail.

6.3. La croissance et l'usinage de monocristaux métalliques

I) Introduction

Dans le domaine de la croissance des cristaux il y a deux groupes de chercheurs: ceux qui étudient comment croissent les cristaux et ceux qui font croître des cristaux. Le point de vue de ces derniers est d'étudier et de comprendre des techniques de croissance de cristaux. Dans ce chapitre, nous allons considérer cet aspect de la question en décrivant, dans une première partie, les différentes techniques utilisées pour faire croître des monocristaux métalliques. Dans une deuxième partie, nous décrirons une réalisation pratique qui nous a permis de faire croître des monocristaux de Pd et d'alliages PdRh et PdAg ainsi que les méthodes utilisées pour leur donner la forme voulue.

II) Les techniques de croissance

La classification systématique suivante permet de se faire une idée claire de la multitude des techniques de croissance.

I Techniques à un composant.

A solide - solide (recristallisation)

- 1.- Déformation-recuit
- 2.- Dévittrification
- 3.- Changement de phase polymorphique
- 4.- Frittage

B liquide - solide

1.- Conservatif :

- (a) solidification directionnelle (Stockbarger-Bridgman)
- (b) germe refroidi (Kyropoulos)
- (c) tirage (Czochralski)

2.- Non conservatif :

- (a) zonage (horizontal et vertical)
- (b) Verneuil

C gaz - solide

1.- Sublimation - condensation

II Techniques à plusieurs composants

A solide - solide

1.- Précipitation d'une solution solide

B liquide - solide

1.- Croissance à partir d'une solution (évaporation, refroidissement lent) :

- (a) solvant aqueux
- (b) solvant organiques
- (c) solvant sel fondu
- (d) autre solvant (métaux)

2.- Croissance par réaction (milieu comme ci-dessus) :

- (a) réaction chimique
- (b) réaction électro-chimique

C gaz - solide

1.- Croissance par réaction

- (a) Van Arkel
- (b) épitaxial
- (c) croissance de la phase gazeuse d'éléments inorganiques

D Composée : vapeur - liquide - solide

Toute la croissance des cristaux est basée sur le déplacement d'un équilibre pour faire croître un seul cristal de haute per-

fection à partir d'un seul noyau. L'équilibre peut être soit solide - solide, liquide - solide ou gaz - solide.

Dans les méthodes à un composant, seul le composant du cristal est présent (composant est utilisé dans le sens de la règle des phases). Dans les autres méthodes, un ou plusieurs composants sont ajoutés de manière à abaisser le point de fusion (technique des solutions) ou à accroître la volatilité (technique gaz - solide).

Un système est conservatif lorsque rien n'est ajouté ou retiré du liquide, excepté par solidification, contrairement au système non conservatif.

Lors du choix d'une méthode de cristallisation pour une substance déterminée, deux critères entrent en ligne de compte :

- 1) Une première élimination est dictée par des considérations physiques telles que :
 - changement de phase solide - solide,
 - pression de vapeur,
 - température de fusion,
 - réactivité,
 - solubilité.
- 2) L'appareillage à disposition et l'expérience pour une technique déterminée entrent également pour une grande part dans le choix d'une méthode.

Les avantages des différentes méthodes

Les techniques à un composant, particulièrement celles basées sur l'équilibre liquide-solide sont nécessairement plus rapides que les techniques à plusieurs composants car elles ne font pas appel à la diffusion. En effet, la vitesse de cristallisation

n'est, en général, limitée que par l'évacuation de la chaleur de fusion. Pour la cristallisation à température réduite, il faut employer une technique solide-solide mono ou polycomposants. Les raisons pour lesquelles une basse température de croissance peut être requise sont :

- 1) le changement de phase dans l'état solide à haute température,
- 2) le matériel qui se décompose ou fond incongrûment,
- 3) la pression de vapeur trop grande à haute température,
- 4) la réduction de la concentration des lacunes,
- 5) d'éviter une grande solubilité des impuretés à haute température ainsi que la réactivité avec le récipient et l'atmosphère associée à haute température,
- 6) d'éviter les contraintes thermiques provoquant des dislocations et les mâcles associés aux gradients thermiques présents à haute température,
- 7) d'obtenir une distribution de dopant qui n'est pas possible à haute température (par exemple avec une impureté volatile).

Les techniques solide-solide posent des problèmes difficiles de contrôle de nucléation car dans le solide subissant la transition de phase désirée la densité des centres de nucléation est plus élevée, de plusieurs ordres de grandeur, que dans les systèmes liquide ou gazeux.

Toutes les méthodes indiquées dans cette classification ne sont pas applicables aux métaux. Nous allons maintenant décrire les techniques les plus fréquemment utilisées pour faire croître de gros monocristaux métalliques.

1) Principes de la recristallisation

Dans son sens le plus général, la recristallisation est un changement de l'état cristallin. En pratique on appelle recristallisation

tout phénomène où le nombre, la forme, la taille, l'orientation et, dans une certaine mesure, l'état de perfection des cristallites changent. Cette transformation permet de faire croître de gros cristaux à partir d'un échantillon polycristallin à grains fins, si un des grains "mange" les autres ou si, par une nucléation convenable, un nouveau grain est formé et croît aux dépens des autres. Du point de vue énergétique, un tel processus est favorable parce que la structure polycristalline ne représente pas le métal dans son état thermodynamique le plus stable. En fait, même un échantillon bien recuit consiste de plusieurs domaines qui sont orientés différemment les uns par rapport aux autres. Les frontières entre les domaines représentent des zones de plus grande énergie libre et de l'énergie peut être gagnée si leur étendue totale est réduite. C'est ce que tente de réaliser le métal lors d'un chauffage à haute température ; les vibrations atomiques augmentent suffisamment pour que le mouvement des atomes devienne possible pendant un temps raisonnable.

Pour examiner sous quelles conditions de telles transformations deviennent possible, il est nécessaire de discuter les lois générales qui s'appliquent aux deux parties fondamentales du processus de recristallisation qui sont :

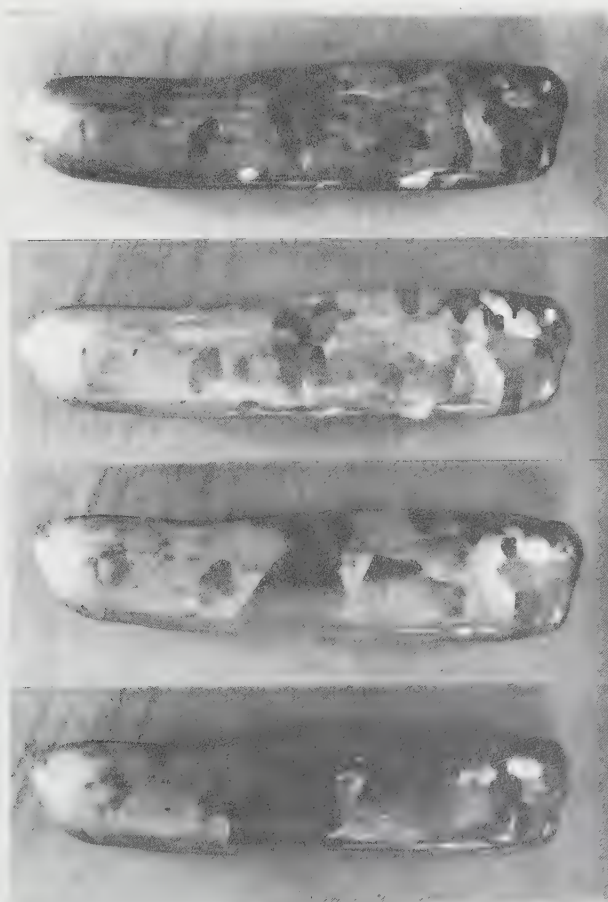
- 1) la nucléation,
- 2) la croissance des cristaux.

Il serait trop long de le faire en détails ici et nous allons nous restreindre à décrire quelques expériences fondamentales sur la recristallisation.

Un lingot de métal obtenu par fonderie, déformation à froid suivied'un recuit est habituellement construit de petits cristallites de quelques centièmes de mm de diamètre. Pendant la déformation à froid, les cristaux originaux formés par solidification du liquide sont déformés et une texture en fibre est ob-

tendue dans laquelle les cristallites individuels ne peuvent souvent pas être distingués. La distorsion met le métal dans un état d'énergie plus élevé. Par chauffage à une température convenable, ce surplus d'énergie peut être éliminé par formation dans l'état solide d'un grand nombre de nouveaux cristallites "parfaits". Le processus peut être suivi par attaque chimique entre les étapes du traitement thermique.

Très souvent, selon la grosseur originale des grains, le contenu d'impuretés ou la texture, seul un chauffage prolongé permet d'augmenter la taille des grains. La figure 49 montre l'évolution de la grosseur des grains d'un lingot de Pd pur en fonction du temps de recristallisation à 1.400°C . Le lingot a été obtenu directement par fusion au four à arc, il n'y a donc pas eu de déformation à froid ce qui explique la grosseur initiale des grains.



Lingot après fusion au four à arc (sans traitement thermique ultérieur)

après 15 min. à 1.400°C

après 2h à 1.400°C

après 12 h à 1.400°C

De telles expériences montrent que l'augmentation de la grosseur des grains est due à la croissance de certains cristallites aux dépens des autres. Habituellement ce processus ne se développe pas indéfiniment, à un certain moment la grosseur des grains reste constante quel que soit le prolongement du temps de chauffage. La croissance s'arrête car la force qui fait croître les grains diminue avec leur grosseur et un état de pseudo-équilibre est atteint dans lequel les tensions agissant sur les limites se compensent mutuellement. Ce processus est appelé croissance normale ou continue des grains. Cependant, il arrive quelquefois qu'un traitement thermique prolongé d'une matrice à grains fins ne fasse pas croître les grains. Au lieu de cela, seuls quelques cristaux croissent aux dépens de tous les autres. On parle alors de croissance anormale, discontinue ou exagérée ou, dans la littérature Germanique de "cristallisation secondaire". Dans un tel cas, il doit exister des conditions structurales dans la matrice qui sont capables de privilégier un domaine par rapport à tous les autres, permettant ainsi à celui-ci de croître continûment et finalement d'occuper tout l'échantillon.

Une méthode plus largement applicable pour altérer la grosseur des grains d'un échantillon est d'utiliser une quantité précise de déformation plastique. Par traitement thermique, de nouveaux grains se forment à des temps différents et croissent dans la matrice jusqu'à imbrication mutuelle des cristallites voisins. La croissance de nouveaux cristallites se produit dans la matrice à l'endroit où l'allongement a causé la plus grande déformation locale. De telles places sont, par exemple, les frontières des grains des cristallites originaux qui agissent comme des barrières à un glissement continu. Ceci est consistant avec le fait qu'on peut stimuler la formation d'un nouveau cristal par des déformations locales. La figure 50 montre un monocristal de

Pd qui a été chauffé après avoir subi des déformations locales par des vis de serrage.

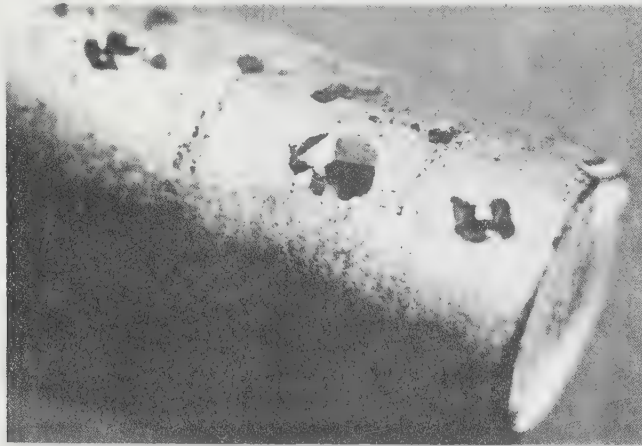
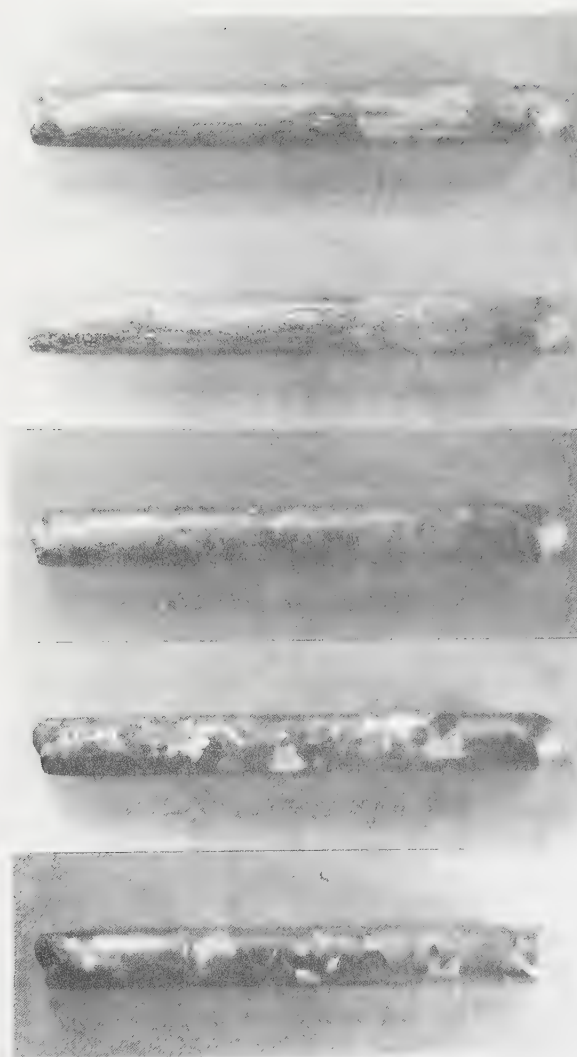


Fig. 50

La grandeur de la déformation qui favorise la croissance de gros cristaux est très critique car lorsqu'elle est trop grande, il n'y a plus de différence avec la croissance normale. Un tel cas est montré par la figure 51 où nous voyons l'évolution de la grosseur des grains dans un barreau de Pd obtenu par déformation à froid du lingot de la fig. 49. Le diamètre final nous étant imposé, nous ne pouvions pas contrôler la grandeur de la déformation.

Le barreau a été recristallisé dans un four à résistance où la température était homogène dans tout le barreau. Le but d'un tel traitement est d'obtenir un grain occupant toute la section du barreau et suffisamment gros pour l'utiliser comme germe lors de la cristallisation du barreau par zonage (voir plus loin).



Barreau après déformation à froid sans recristallisation (texture fibreuse)

après 5 min. à 1.200°C

après 15 min. à 1.400°C

après 2 h. à 1.400°C

après 12 h. à 1.400°C

Fig. 51

On voit sur la dernière photographie que le but est atteint car le barreau est monocristallin sur environ 8 mm. Cependant il est plus favorable de recristalliser le barreau dans un four à induction au moyen d'un inducteur très étroit qui crée un fort gradient de température. De cette manière, seul un petit nombre de grains croissent et, en général, deviennent plus gros que lorsque tout l'échantillon est porté à la même température.

La direction de l'axe cristallin d'un cristallite, déterminée lors de la nucléation du cristal, est aléatoire. Or, il faut en général avoir des monocristaux avec une direction cristalline déterminée. Il est possible d'obtenir un tel résultat en soudant un germe orienté au métal polycristallin et par recristallisation ce germe croît dans la matrice avec l'orientation désirée. Le changement d'orientation relatif de la matrice et du cristal qui croît est également possible par flexion de la matrice non recristallisée et en poursuivant la recristallisation pour faire croître le cristal dans la partie fléchie comme le montre la fig. 52



Fig. 52

2) Les techniques liquide-solide

Lors du refroidissement rapide d'une substance en fusion, il se forme à la température de solidification un grand nombre de noyaux de cristallisation autour desquels des cristallites poussent indépendamment les uns des autres conduisant ainsi à l'état polycristallin. Ces noyaux se forment en général autour d'impuretés dans le liquide et sur la surface du récipient.

Toutes les techniques de croissance de monocristaux par solidification consistent à favoriser la croissance d'un seul cristal aux dépens des autres. Ce processus est énergétiquement favorable car l'énergie libre du polycristal est plus grande que celle du monocristal.

Il existe un grand nombre de techniques qui sont toutes dérivées, avec de légères variantes, des quatre techniques fondamentales que sont :

- La solidification directionnelle,
- Le tirage,
- Le zonage,
- La méthode de Verneuil.

Ces techniques diffèrent entre elles par des détails de la géométrie de l'interface liquide-solide et par la manière avec laquelle cet interface est déplacé à travers le liquide.

a) La solidification directionnelle

Dans cette technique, appelée très souvent "méthode de Stockbarger", le creuset qui contient la substance en fusion a une forme géométrique telle que lorsqu'il est déplacé à travers un gradient de température la solidification commence en un point bien précis et se propage dans une direction donnée.

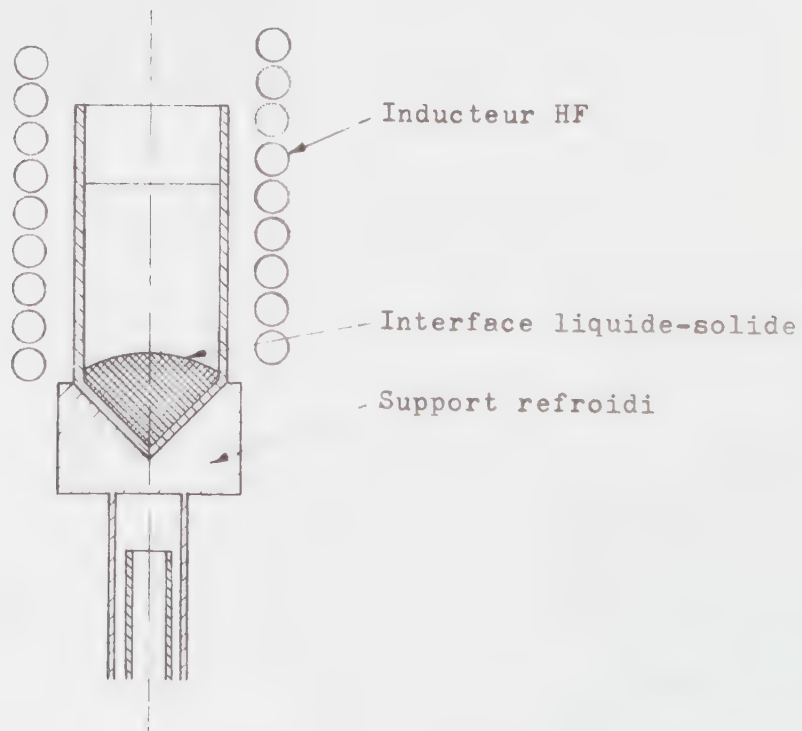


Fig. 55

La figure 53 montre un dispositif fonctionnant suivant ce principe. Le creuset à fond conique repose sur un support refroidi. On fond entièrement la substance lorsque le creuset est à l'intérieur de l'inducteur puis on déplace lentement le creuset vers le bas. De cette manière le premier germe se forme au sommet du cône. Lorsque l'interface liquide-solide se déplace vers le haut, il se forme d'autres cristaux sur la paroi du creuset mais si l'interface a la forme indiquée sur la figure, la croissance du premier cristal est favorisée.

Cette technique est simple à mettre en oeuvre car elle ne nécessite pas de stabilisation de température. Seul un fort gradient de température est nécessaire pour assurer une interface liquide-solide convexe. A ce point de vue le four à haute fréquence est plus favorable qu'un four à résistance. Cette méthode présente toutefois deux inconvénients majeurs. Premièrement, elle est limitée aux métaux qui peuvent être fondus dans un creuset en graphite ou en oxyde réfractaire. Cela élimine tous les métaux à température de fusion supérieure à environ 1.500°C . Le graphite, matériau facile à usiner mécaniquement, se prête particulièrement bien à cette technique car il résiste très bien aux gradients et chocs de température. Les creusets en oxyde par contre sont difficiles à faire ou à trouver dans le commerce et sont en plus très fragiles. Deuxièmement, cette méthode est très peu pratique pour obtenir des monocristaux orientés. Il est toutefois possible de le faire en plaçant un germe orienté au fond du creuset et dans le gradient de température de sorte que seule une partie du germe fonde au départ.

b) Le tirage

Cette technique, également appelée "Chrozalski" ou "Kyropoulos", revient essentiellement à maintenir le liquide à une température très légèrement supérieure au point de fusion en laissant sa

surface en contact avec un cristal attaché à une barre refroidie. On fait croître ce cristal en le déplaçant lentement vers le haut tout en contrôlant parfaitement la température du liquide. La figure 54 montre un dispositif de tirage avec chauffage par HF.

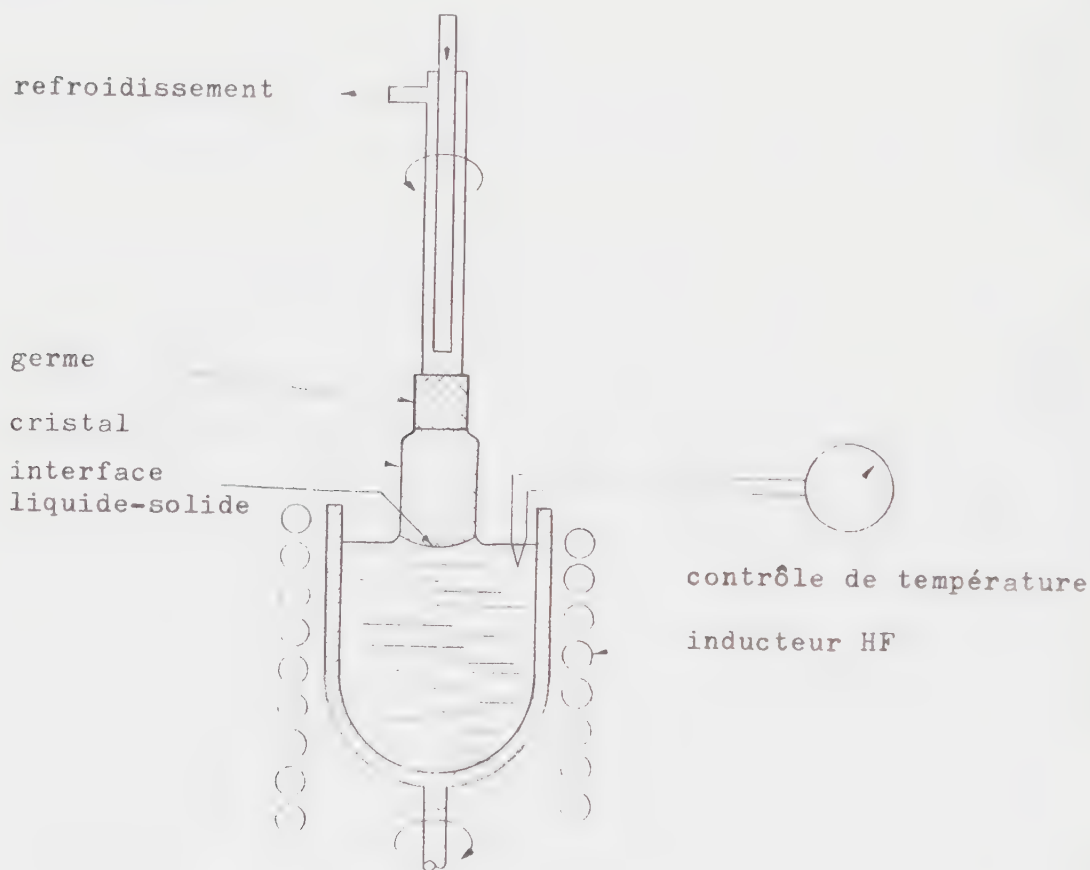


Fig. 54

En général, il faut faire tourner le creuset et le cristal en sens inverse avec une vitesse de rotation de l'ordre de 1 à 20 t/ m pour obtenir un chauffage uniforme. La vitesse de tirage est assez élevée dans le cas des métaux et peut atteindre plusieurs cm par heure. Pour amorcer la cristallisation on peut tremper l'ex-

trémité d'un fil de platine dans le liquide ou fixer un petit cristal préorienté pour avoir une direction cristalline déterminée. Les problèmes de réactivité avec le creuset sont identiques à ceux rencontrés dans la solidification directionnelle. Par contre, on a la simplification considérable de pouvoir utiliser un creuset de forme quelconque et d'éviter tout problème d'adhérence, entre le cristal et le creuset, extrêmement gênante dans certain cas. La seule complication est la mesure et la stabilisation de la température qui doit rester dans des limites très étroites (en général inférieures au degré). Cette technique peut aussi bien être utilisée dans un four à résistance que dans un four HF.

c) Le zonage

Cette technique, primitivement utilisée pour la purification, s'est avérée très puissante pour faire croître des monocristaux. Elle consiste à ne faire fondre qu'une zone d'un échantillon allongé puis à la déplacer d'une extrémité de l'échantillon à l'autre. Si l'une des extrémités est monocristalline il est ainsi possible de tirer ce cristal sur toute la longueur de l'échantillon. Il existe deux variantes de cette technique :

1.- le zonage horizontal où le métal est contenu dans un creuset allongé comme dans la figure 55.

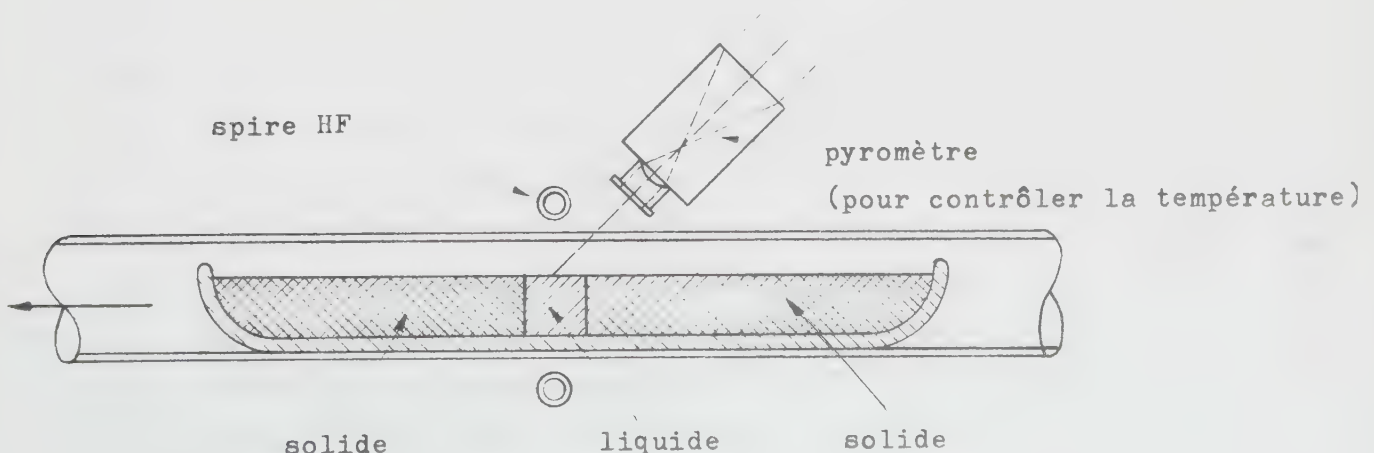


Fig. 55

2.- le zonage vertical où l'échantillon est vertical et la zone fondue est en équilibre, sous l'action de la tension superficielle, entre les deux parties solides de l'échantillon ainsi que le montre la figure 56.

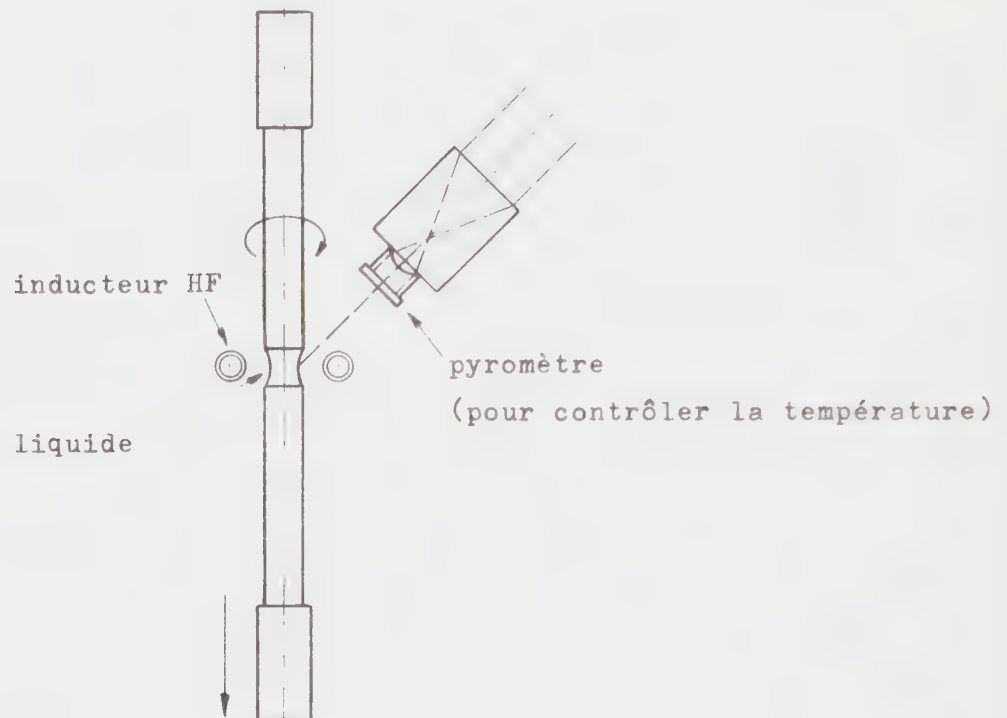


Fig. 56

En passant un grand nombre de fois la zone il arrive, mais ce n'est pas toujours le cas, d'obtenir un seul cristal. La situation est plus simple si l'on possède déjà une amorce monocristalline car en la soudant à un barreau polycristallin, nous obtenons un monocristal par un seul passage de la zone. Cette deuxième variante est plus difficilement réalisable mais elle présente le grand avantage de ne pas nécessiter de creuset. C'est ainsi la seule méthode applicable aux métaux à haut point de fusion. Pour les métaux à faible pression de vapeur, il est possible d'utiliser le bombardement électronique comme mode de

chauffage, mais le chauffage par HF a l'avantage de pouvoir être utilisé quel que soit le métal fondu.

Nous exposerons en détail à la fin de ce chapitre une réalisation basée sur la technique du zonage avec chauffage par HF.

d) La méthode de Verneuil.

Cette technique consiste à faire croître un cristal de forme cylindrique en maintenant la surface supérieure juste au-dessus de la température de fusion de manière que le liquide soit en équilibre par tension superficielle et en fournissant de la nouvelle matière sous forme de poudre. La figure 57 montre un arrangement schématique de cette technique.

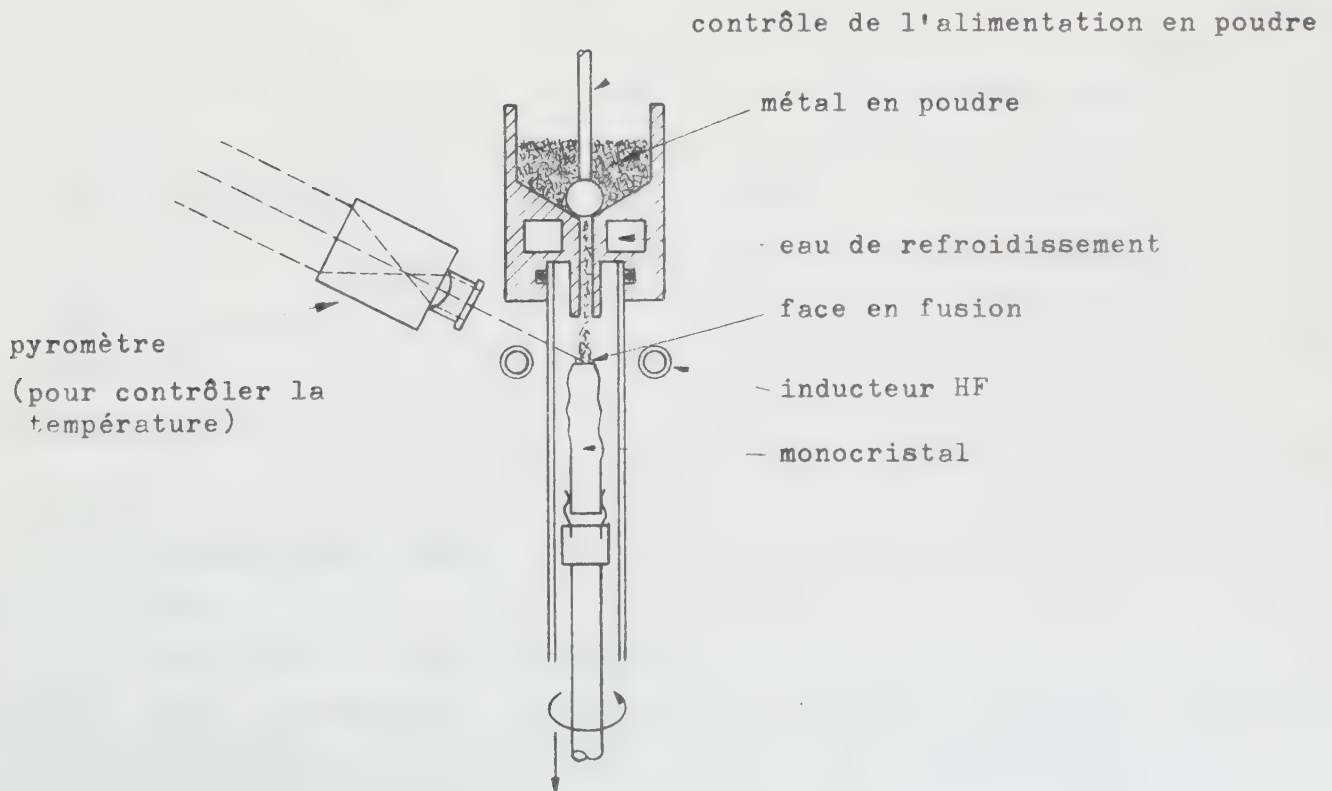


Fig. 57

La synchronisation entre le déplacement vers le bas du cristal et l'alimentation en poudre est très critique.

Cette technique présente, en plus de tous les avantages du zonage vertical, la possibilité d'être appliquée à des matériaux qui ne peuvent pas facilement être mis sous forme de barre. Comme ce n'est pas le cas de la plupart des métaux, elle n'est que très rarement utilisée à cette fin, mais le plus souvent pour les oxydes réfractaires en employant un chalumeau comme mode de chauffage.

3) Les techniques gaz-solide.

Ces techniques consistent à faire pousser des cristaux à partir de la phase vapeur par deux méthodes générales :

- condensation d'une vapeur sursaturée,
- réaction chimique.

Dans le processus de condensation, les atomes ou molécules de la vapeur frappent la surface du substratum. Ils sont absorbés en perdant une partie de leur chaleur latente de condensation et migrent à travers la surface du cristal. Lorsqu'au cours de la vie moyenne d'adsorption ils rencontrent un site de croissance, ils sont incorporés au réseau du cristal en perdant le restant de la chaleur de condensation ; dans le cas contraire ils reévaporent.

Dans le processus chimique, les atomes ou molécules de la vapeur sont chimiquement différents de ceux du cristal qu'on fait croître. Pour les métaux, la vapeur peut être un halogénure, un carbonate ou un composé organométallique. Les molécules de vapeur sont adsorbées sur la surface du substratum où elles sont thermiquement décomposées ou chimiquement réduites en libérant un atome de métal. Le mécanisme de crois-

sance est très complexe et les détails atomiques sont presque complètement inconnus.

La croissance de monocristaux de métaux à partir de la phase vapeur est rarement utilisée parce que de grands cristaux de métaux purs peuvent plus facilement être obtenus par solidification. Cette technique présente tout de même de l'intérêt car elle permet d'obtenir des filaments monocristallins (whiskers) qui ont des propriétés mécaniques et magnétiques remarquables.

III) Croissance de monocristaux de Pd et d'alliages PdRh, PdAg

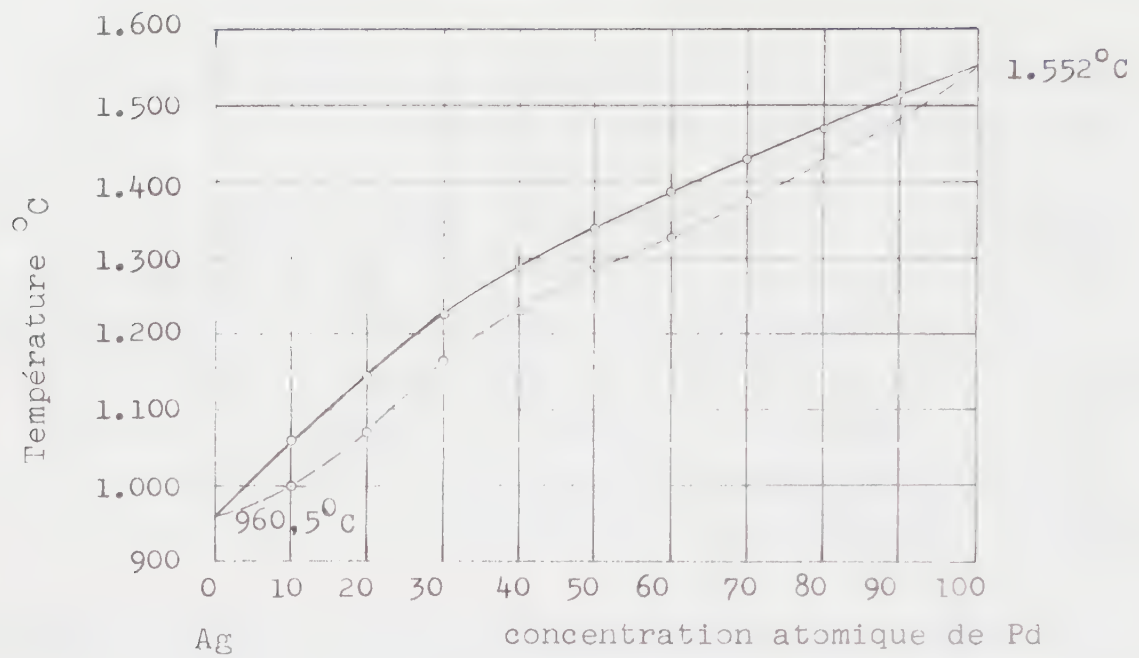
Pour mesurer les constantes élastiques des alliages PdRh et PdAg nous avons besoin de cylindres monocristallins de 1 cm de diamètre et 2 cm de longueur, l'axe du cylindre devant être parallèle à un axe de symétrie (110) du cristal. Il est possible d'obtenir ces alliages sous forme monocristalline parce que ces éléments forment entre eux des solutions solides à toutes concentrations et qu'il n'y a pas de changement de phase dans l'état solide. Dans cette troisième partie nous allons décrire l'appareillage et les expériences qui nous ont permis de faire croître ces monocristaux.

Le tableau I donne les températures de fusion respectives de ces éléments.

Elément	Ag	Pd	Rh
Température de fusion	961°C	1.552°C	1.966°C

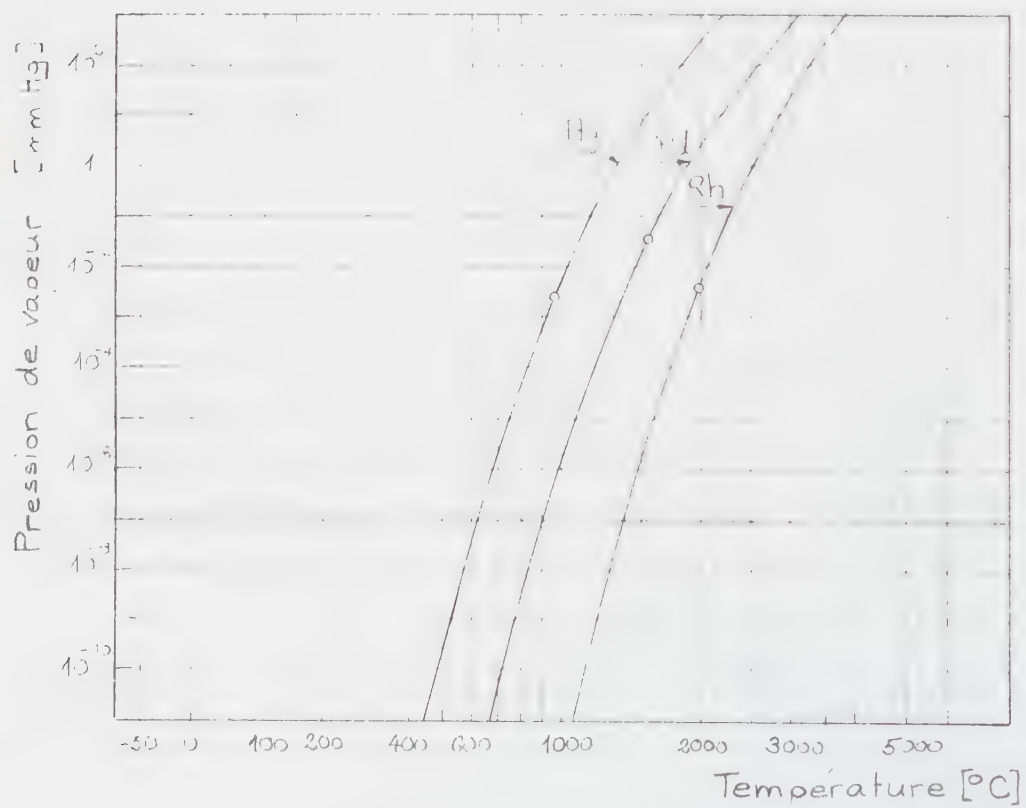
Tableau I

Le graphique I montre le diagramme de phase du système Pd-Ag²⁷⁾. Pour le système Pd-Rh, cet ouvrage ne donne pas le diagramme de phase mais indique simplement que ces éléments forment des solutions solides à toutes température et concentration.



Graphique I

Sur le graphique II, nous avons porté la pression de vapeur de ces trois éléments en fonction de la température³⁹⁾



Graphique II

On remarque qu'à la température de fusion, le Pd est beaucoup plus volatil que l'argent.

Le Pd et le Rh peuvent être fondus dans des creusets en oxyde de zirconium⁴⁰⁾. Il n'est malheureusement pas possible d'utiliser le graphite comme pour l'argent car il est bien connu que les métaux du groupe du platine, à haute température, dissolvent du graphite qui reprécipite sous forme de paillettes lors de la solidification.

Pour faire pousser ces monocristaux, nous ne savions pas au départ quelle technique est la plus appropriée à ce cas particulier. Aussi avons nous construit un four dans lequel nous pouvons travailler suivant les quatre techniques basées sur la solidification. La figure 58 montre une coupe verticale de ce four et une photographie de l'installation complète.

Description du four :

Il est constitué d'une enceinte étanche dans laquelle pénètrent deux conducteurs électriques de haute fréquence et deux barres mobiles.

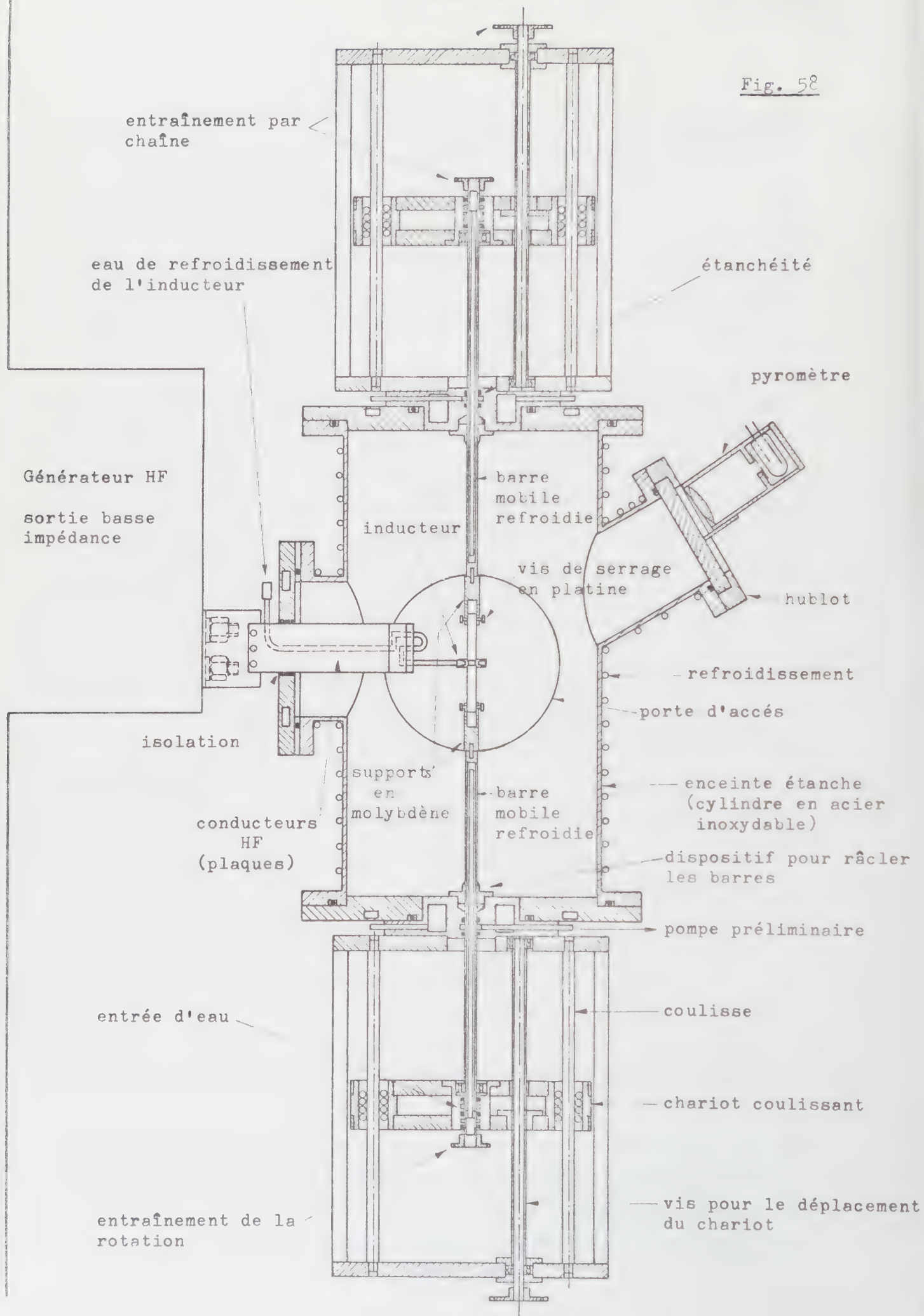
L'enceinte étanche est un cylindre en acier inoxyidable avec quatre entrées latérales destinées à :

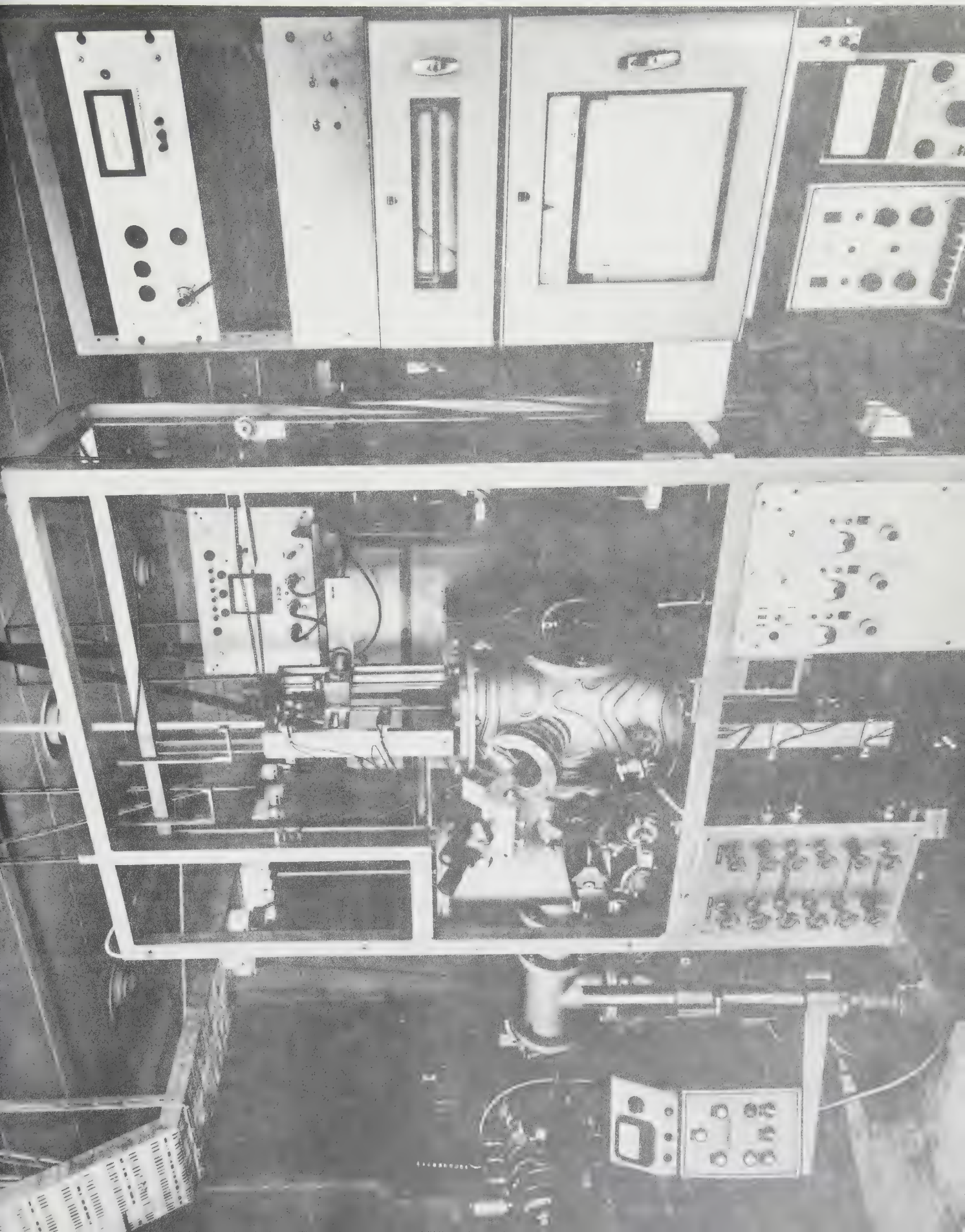
- la traversée isolée et étanche pour les conducteurs HF,
- la connection avec un groupe de pompage,
- une porte d'accès
- un hublot

Un tuyau de cuivre soudé sur la surface extérieure assure le refroidissement.

La traversée de courant pour la sortie basse impédance du générateur HF est composée de deux plaques de cuivre parallèles distantes de 1 mm et traversant une flasque en aluminium (pour diminuer les pertes HF). L'étanchéité et l'isolation sont obtenues

Fig. 58







par collage avec de l'araldit. Un bloc brasé à l'extrémité de chaque plaque permet de visser un inducteur de forme quelconque et un tuyau de cuivre brasé sur ces plaques permet d'amener l'eau de refroidissement à l'inducteur.

A chaque flasque de l'enceinte étanche est fixé un mécanisme assurant le déplacement axial et la rotation des barres mobiles. Ces mécanismes comportent un chariot coulissant qui peut être déplacé à l'aide d'une vis et sur lequel est fixée l'extrémité de la barre mobile par l'intermédiaire d'un passage d'eau tournant. Celui-ci permet de faire pénétrer, pendant la rotation, l'eau de refroidissement dans ces barres qui sont en fait deux tubes concentriques. La rotation de la barre est produite à l'aide d'une chaîne entraînée par un moteur à courant continu fixé lui-même sur le chariot. La vitesse de rotation peut être réglée entre 1 et 20 t/min. et un axe fixé par des bras aux deux chariots permet de synchroniser la rotation des barres.

Les vis de déplacement des chariots sont entraînées à l'aide de chaînes, séparément ou simultanément, par un moteur à courant continu et une boîte à vitesses. Ce dispositif permet ainsi d'obtenir toute vitesse de déplacement entre 0,1 et 4.800mm/h et de synchroniser le déplacement axial des barres en entraînant simultanément les deux vis.

L'étanchéité sur les barres mobiles est obtenue à l'aide de deux O-Ring séparés par une enceinte de pompage et d'une douille conique suivie d'un feutre comprimé destinée à nettoyer les dépôts éventuels sur les barres.

Le four est séparé de la pompe par un piège à azote liquide et une vanne tiroir. Il est également relié à une bouteille d'argon sous pression. Il est ainsi possible de travailler sous un vide de l'ordre de 10^{-6} mm de Hg ou sous des pressions allant

jusqu'à 10 kg/cm^2 .

Ce four permet d'utiliser indifféremment les quatre techniques liquide-solide. En effet, en posant un creuset à fond conique sur la barre inférieure, nous faisons de la solidification directionnelle, en fixant un germe à la barre supérieure nous faisons du tirage et en fixant les deux extrémités d'un barreau aux barres mobiles, nous faisons du zonage. Pour faire du Verneuil, il faudrait ajouter un dispositif d'alimentation contrôlée en poudre.

Four à résistance de tungstène

La réalisation de certaines opérations comme le frittage de creusets et la recristallisation de nos alliages, qui nécessitent des températures supérieures à celles qu'on obtient dans un four à moufle ordinaire, nous a conduit à construire un four à résistance de tungstène.

La figure 59 montre une coupe du four et une photographie de l'installation complète. Les principes de cette construction ont été inspirés d'un article de G. Arthur⁴¹⁾. Elle consiste essentiellement en un récipient en acier inoxydable à parois refroidies dans lequel pénètrent 2 conducteurs de cuivre, isolés et refroidis (un seul de ces conducteurs est dessiné dans la figure 59). La résistance de tungstène fixée à ces 2 conducteurs est faite à partir d'une barre de 4mm de diamètre. Cette barre, chauffée au chalumeau à une température voisine de 900°C , est enroulée sur un mandrin d'acier dans lequel on a usiné une gorge en spirale. Les extrémités de la barre, laissées droites sur 20 cm, servent de support. Elles sont entourées de 6 barres de tungstène de même diamètre, **noyées** à la base dans du cuivre sur 2 cm et serrées dans la partie supérieure à l'aide d'un fil de tungstène. Le rôle de ces barres est d'une part de diminuer la résistance des supports afin qu'ils ne deviennent pas trop chauds et d'autre part elles les rendent plus rigides. L'immersion de la base dans du cuivre assure un bon contact électrique avec les conducteurs de cuivre ainsi qu'un certain refroidissement. Cette immersion a été réalisée dans le four HF décrit précédemment.

La résistance est entourée de 5 réflecteurs en molybdène, posés sur 3 plaquettes d'oxyde d'aluminium. Le four est alimenté par une tension continue réglable de 0 à 30V. Nous avons construit à cet effet une alimentation de 12 kW, réglable à l'aide de thyristors fournie gracieusement par la maison " Sécheron S.A. Genève ". Cette puissance est suffisante pour atteindre des températures supérieures à 2.000°C . Le four est connecté à une pompe à diffusion par l'intermédiaire d'un piège à

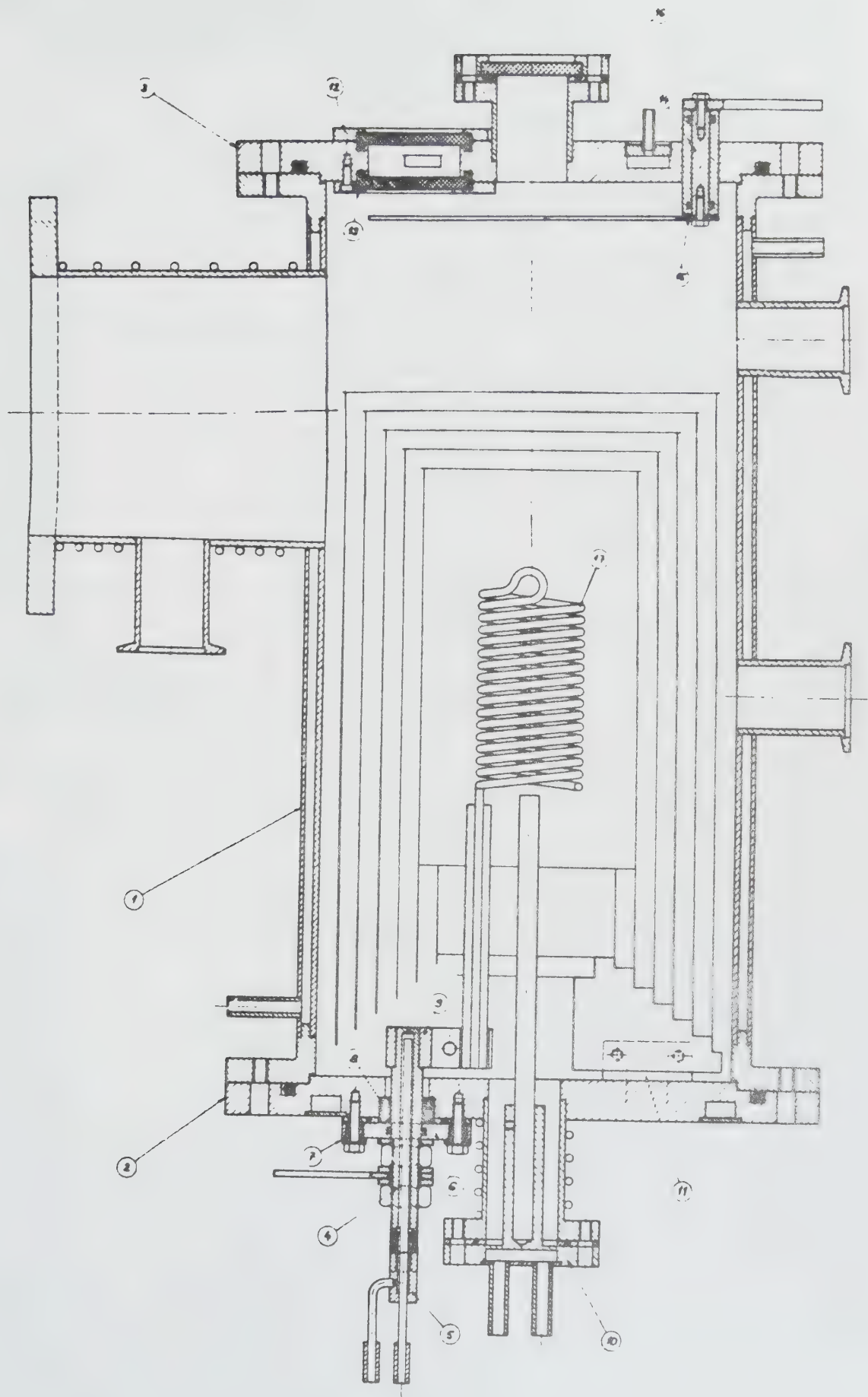


Fig. 59

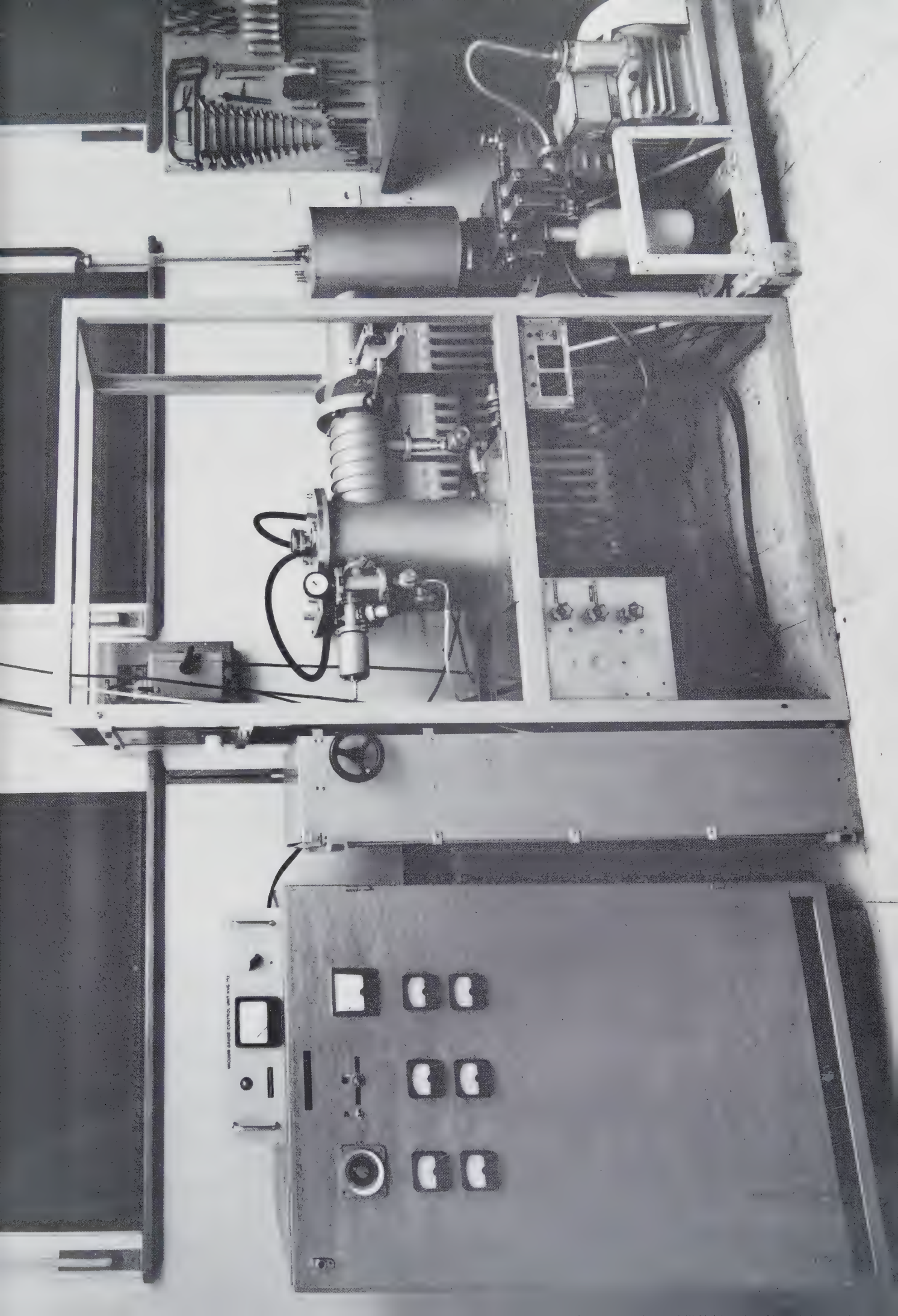
azote liquide. Il permet de travailler sous des pressions allant de 10^{-6} mm de Hg jusqu'à 10 kg/cm^2 .

Fabrication des monocristaux :

Nous avons commencé par le Pd pur et la technique de solidification directionnelle dans des creusets en oxyde de zirconium (fourni par la maison Degussa). Ces essais ont donné des résultats négatifs car ces creusets ne résistent pas au chauffage par HF (chocs et gradients de température).

Nous avons résolu le problème des creusets en fabricant nous-même des creusets en oxyde d'aluminium fritté, mais, même dans ces creusets, nous ne sommes jamais parvenus à faire pousser un monocristal. Il paraissait évident que cette technique ne pouvait pas donner des résultats satisfaisants à cause de l'adhérence entre le Pd et le creuset qu'il fallait limer avec une lime en carbure de tungstène pour obtenir le lingot métallique. Si l'échantillon avait été monocristallin, nous aurions de toutes façons introduit beaucoup trop de déformations dans le cristal. D'autre part, le fait que cette méthode ne permet pas d'obtenir une orientation déterminée du cristal nécessitait l'emploi d'une trop grande quantité de matière première. La réactivité avec le creuset nous interdisant également le tirage, ces essais nous ont finalement conduits à opter pour le zonage.

Comme le montre la figure 58, le barreau est serré par des vis de platine dans des pièces de molybdène fixées aux extrémités des barres mobiles.



Nous avons utilisé des vis de platine car les vis de tantale ou de molybdène deviennent extrêmement fragiles après avoir été chauffées quelques heures à 1.000°C dans de l'argon qui contient obligatoirement des traces d'oxygène. L'atmosphère d'argon est indispensable dans notre cas, car sous vide l'évaporation du Pd est telle qu'elle rend le hublot opaque après 1 minute.

Pour faire croître un cristal cylindrique, nous avons dû satisfaire plusieurs conditions :

- 1) une extrémité du barreau doit déjà être monocristalline.
- 2) La zone fondue doit être suffisamment étroite, avoir la même largeur sur tout le pourtour du barreau et être très bien centrée dans l'inducteur.
- 3) La zone doit être fondue jusqu'au centre du barreau.
- 4) La température de la zone doit être très stable pendant le passage le long du barreau.
- 5) Le couplage entre le barreau et l'inducteur doit être constant.

Examinons comment nous avons résolu ces problèmes :

- 1) Le premier morceau de barreau monocristallin a été obtenu par recristallisation comme nous l'avons expliqué au début de ce chapitre. Nous montons alors ce monocristal sur la barre du bas et un barreau polycristallin sur la barre du haut selon la figure 60 .

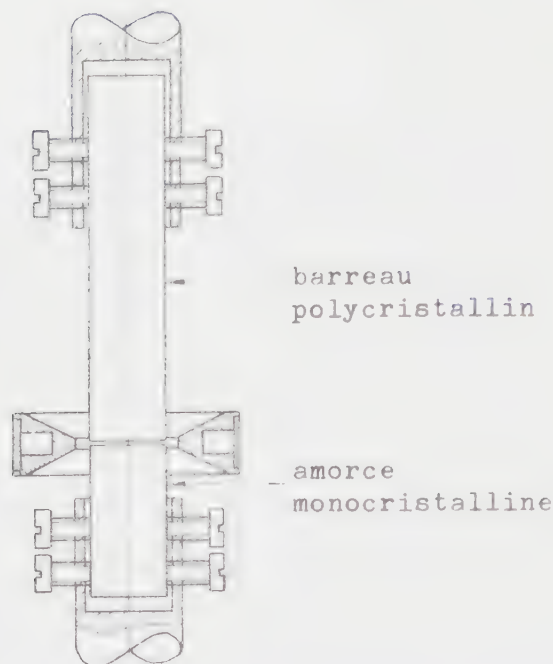


Fig. 60

En laissant un espace suffisant pour compenser la dilatation thermique des barreaux, nous chauffons jusqu'à ce que les deux parties se soudent par fusion. En déplaçant ensuite, à la même vitesse, les deux barreaux vers le bas, le cristal croît en prenant du métal à la zone en fusion par solidification alors que le barreau polycristallin lui en cède par fusion. Le diamètre restera constant si la quantité de métal prise par le cristal est la même que celle fournie par le barreau polycristallin.

2) Pour maintenir une goutte liquide par la tension superficielle, la zone doit être suffisamment étroite, de largeur constante et très bien centrée dans l'inducteur. Un inducteur constitué d'un simple tuyau formant une spire ne concentre pas suffisamment l'énergie, il faut y ajouter, à l'intérieur de la spire, un concentrateur qui est une pièce conique fendue comme le montre la figure 61.

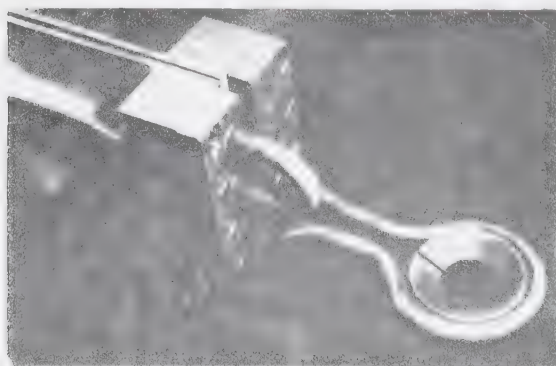


Fig. 61

Malheureusement un tel inducteur ne chauffe pas uniformément le barreau et la zone obtenue est plus large d'un côté que de l'autre et lorsque toute la section est en fusion, la tension superficielle n'arrive plus à maintenir la partie la plus large. Nous avons essayé de faire tourner les deux barreaux de façon que chaque point de la zone soit, en moyenne, également chauffé.

Ceci n'a pas été concluant car la rotation nous faisait osciller la stabilisation de température. Il était alors évident qu'il fallait supprimer le creux à l'arrière de l'inducteur, inévitable en utilisant un tube plié. Nous avons ainsi été conduits à développer l'inducteur représenté par la fig. 62 qui donne une zone de largeur constante sans faire tourner le barreau.

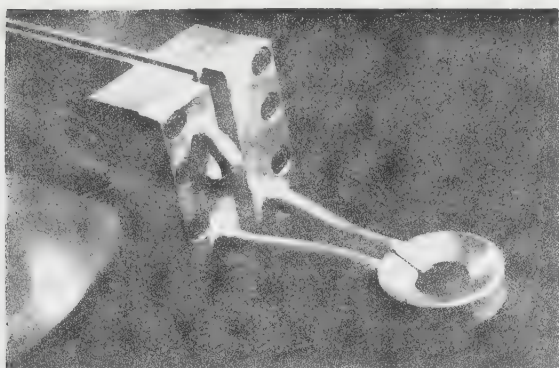


Fig. 62

Il faut cependant que la zone soit parfaitement centrée dans l'inducteur. Si ce n'est pas le cas, la partie la plus proche de l'inducteur chauffe plus que l'autre et ainsi la zone n'a plus une largeur constante.

3) La zone doit être en fusion jusqu'au centre. Pour le vérifier, nous pouvons tourner la barre du haut et observer si la barre du bas est entraînée.

Ce test n'est pas absolument certain car il peut rester un fil solide mince au centre qui se tord. Il faut en plus essayer de déplacer une des deux barres. Si la zone est entièrement en fusion, le diamètre de la zone varie et il n'y a aucune résistance au déplacement d'une seule barre. Finalement l'expérience nous a appris que la zone doit avoir la forme montrée par la figure 63 .



Fig. 63

En pointillés, nous avons indiqué l'interface liquide-solide. Cette forme nous est suggérée par l'augmentation de température nécessaire pour avoir toute la zone en fusion à partir de la température où débute la fusion à la surface du barreau.

Le rétrécissement du haut de la zone est assez considérable; pour un barreau de 10mm de diamètre il est de l'ordre de 1 mm. Dans les conditions normales, nous observons sur le cristal une augmentation de diamètre à l'endroit de la soudure. Il est possible d'éviter ce renflement en augmentant légèrement la distance entre les barres, après les avoir soudées, de façon à rétrécir la zone jusqu'à son diamètre d'équilibre (c'est-à-dire le diamètre atteint lorsque la quantité de métal qui se solidifie est la même que celle qui fond).

Le domaine de température dans lequel la zone est stable est

très étroit. Pour le Pd, nous avons observé que la différence de température entre le moment où la zone est en fusion et celui où elle s'écroule est de 4°C .

4) Etant donné le petit domaine de température où la zone est en équilibre, la température doit rester extrêmement stable pendant le passage de la zone et pour la mesurer seule une méthode optique est concevable. La figure 58 montre le dispositif que nous avons construit pour mesurer la température d'une très petite surface au centre de la zone. Dans le plan image de la lentille, nous avons placé un écran percé d'un petit trou de façon que seule la lumière émise par le centre de la zone parvienne au tube photoélectrique. Le courant dans ce tube est une fonction de la température de la zone. La figure 64 montre un diagramme bloc de l'électronique pour la régulation de température.

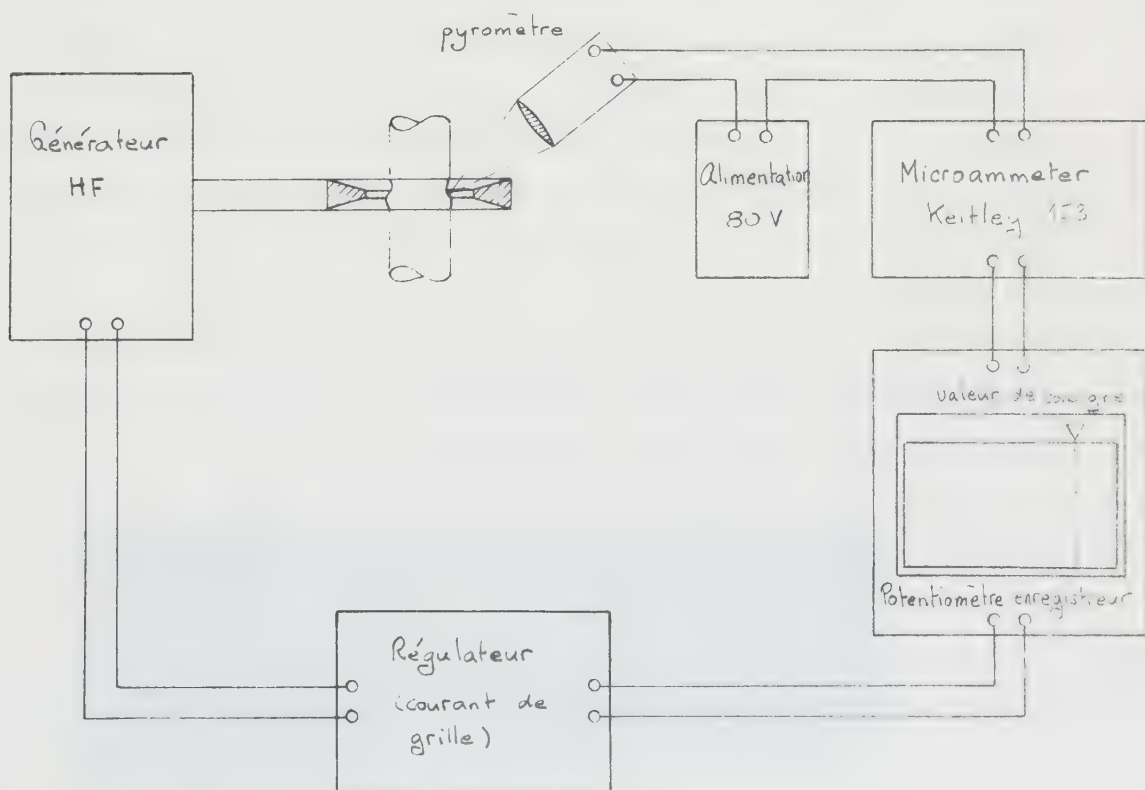


Fig. 64

La valeur de consigne est déterminée par les essais qui nous permettent de déterminer les températures où la zone est entièrement fondue et où elle coule. Nous avons pu nous faire une idée de la sensibilité du système de stabilisation lorsque nous avons fondu des alliages ayant une température de fusion très légèrement différente de celle du métal pur. Ce dispositif maintient la température de la zone dans un intervalle inférieur à 1°C aux environs de 1.550°C .

5) L'énergie transmise de l'inducteur au barreau dépend fortement du couplage, c'est-à-dire du rapport :

$$\frac{\text{diamètre du barreau}}{\text{diamètre de l'inducteur}}$$

Si le diamètre du barreau varie, la régulation ne parvient plus à maintenir la température exactement à la valeur de consigne. Il est donc essentiel d'avoir un barreau parfaitement cylindrique. Pour nos alliages, ceci est relativement facile car il est possible de passer les lingots du four à arc à la machine à rétreindre. Nous avons dû toutefois développer des creusets spéciaux pour le four à arc, qui permettent d'obtenir de gros lingots de forme plus ou moins cylindrique.

La figure 65 montre un monocristal de Pd pur obtenu par la méthode que nous venons de décrire.

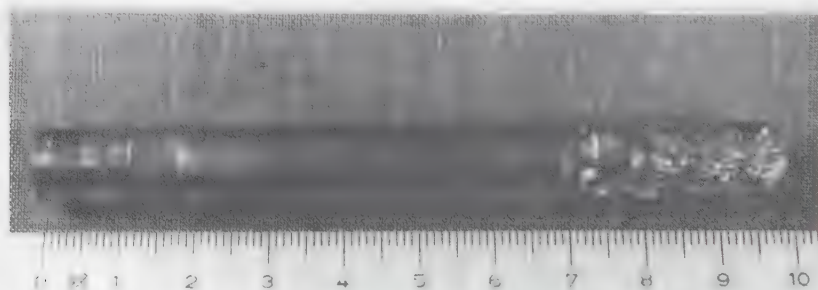


Fig. 65

Le monocristal a été attaqué à l'eau régale pour faire apparaître d'éventuels joints de grains. On distingue à droite les cristallites de la partie du barreau polycristallin non cristallisée où l'effet de la température sur la recristallisation y est particulièrement évident.

La partie gauche, longue de 2 cm, est l'amorce monocristalline suivie du renflement dû à la soudure du barreau polycristallin à l'amorce. Le rétrécissement à l'extrémité supérieure du cristal montre exactement la forme de la zone fondue.

L'axe du cylindre coïncide avec un axe de symétrie (110) du cristal. Pour une telle symétrie, il apparaît sur le cristal quatre zones brillantes, parallèles à la génératrice du cylindre, dont la position obéit aux propriétés de symétrie du cristal. Deux de ces zones apparaissent sur le cristal de la figure 65.

Monocristaux d'alliages Pd-Rh et Pd-Ag

Pour les alliages, nous utilisons exactement la même méthode que pour le Pd pur. Cependant, il y a une difficulté car dans ce cas il n'est pas possible d'obtenir un germe par recristallisation. Même pour des alliages à faible concentration de Rh ou d'Ag, soumis à des traitements thermiques prolongés à haute température, les cristallites restent très petits. Ceci nous a obligé à prendre une amorce de Pd pur et de la souder à un barreau d'alliage. Cette opération est possible si les températures de fusion respectives ne sont pas trop différentes c'est-à-dire si la concentration de Rh ou d'Ag n'est pas trop grande. Pour le Rh, par exemple, nous avons soudé un alliage à 4 % à un cristal de Pd pur.

Dans les alliages se pose également le problème de la ségréga-

tion, c'est-à-dire de la différence des concentrations dans le solide et dans le liquide, qui produit une inhomogénéité de concentration dans le cristal. Ceci n'est heureusement pas trop grave dans le cas du zonage pour un seul passage de la zone. En effet, étudions ce qu'il se passe à l'aide du diagramme de phase de la figure 66.

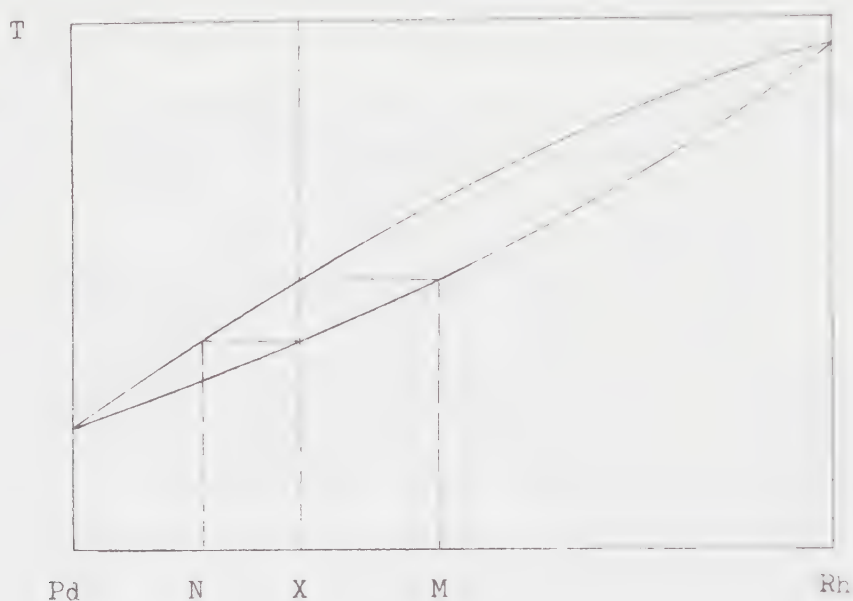


Fig. 66

Supposons une zone fondue à l'extrémité d'un barreau de concentration X. Si maintenant nous déplaçons la zone, le premier solide qui se dépose a la concentration M c'est-à-dire qu'il est plus riche en Rh. La zone liquide va, par conséquent, s'appauvrir en Rh jusqu'à la concentration N. Dès cet instant, il y a équilibre entre la quantité de Rh qui fond et celle qui se solidifie. La figure 67 montre comment varie finalement la concentration le long du barreau.

En pointillés, nous avons dessiné la concentration obtenue avec un germe de Pd pur.

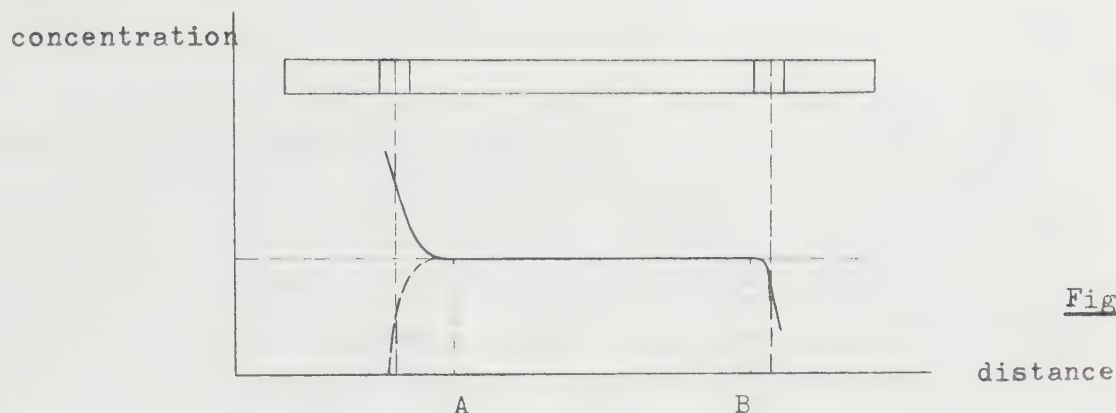


Fig. 67

Nous avons donc entre A et B un cristal tout à fait homogène. Pour le vérifier nous avons analysé tous les cristaux à l'aide de la microsonde. Aucune différence sensible de concentration n'a été détectée.

Croissance de monocristaux orientés

La direction de l'axe cristallin que nous obtenons par cette technique est évidemment identique à celle du germe. Nous pourrions donc obtenir n'importe quelle orientation en montant l'amorce sur un goniomètre comme le montre la figure 68.

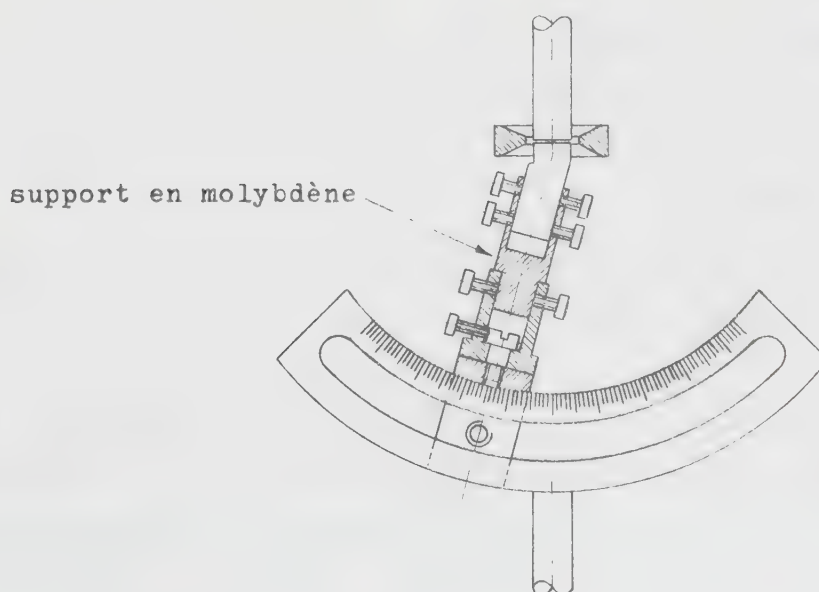


Fig. 68

Les problèmes de couplage avec l'inducteur et de soudure avec un barreau cylindrique nous ont obligés à usiner, au sommet de l'amorce, une partie cylindrique dans la nouvelle direction cristalline. Si l'angle entre la verticale et l'axe de l'amorce dépasse 30° , il n'est plus possible de tenir la zone en équilibre car elle n'est plus suffisamment supportée. Pour de très grands angles, il sera par conséquent nécessaire de faire le changement de direction en plusieurs étapes.

Nous avons réussi de cette façon à faire croître des monocristaux de Pd dans les directions (110), (100) et (111).

IV Usinage des monocristaux

Nous allons décrire dans cette partie les différents moyens existant pour donner une forme déterminée à un cristal métallique et plus particulièrement ceux que nous avons utilisés.

Contrairement aux cristaux ioniques, les cristaux métalliques ne se clivent pas. Il faut par conséquent avoir recours aux techniques ordinaires d'usinage des métaux avec la restriction qu'elles doivent endommager le cristal le moins possible. Cela élimine tous les procédés qui impliquent une déformation.

Il existe trois catégories de techniques d'usinage par enlèvement de matière que nous désignerons par :

- 1) les processus chimiques,
- 2) les processus par fusion (électro-érosion),
- 3) les processus par arrachement mécanique.

Examinons comment se réalisent pratiquement ces techniques.

1) Les processus chimiques

Une des techniques consiste à utiliser l'attaque par un acide et l'attaque électrolytique pour trancher des cristaux à l'aide d'une scie à fil dont un exemple est donné par la figure 69 .

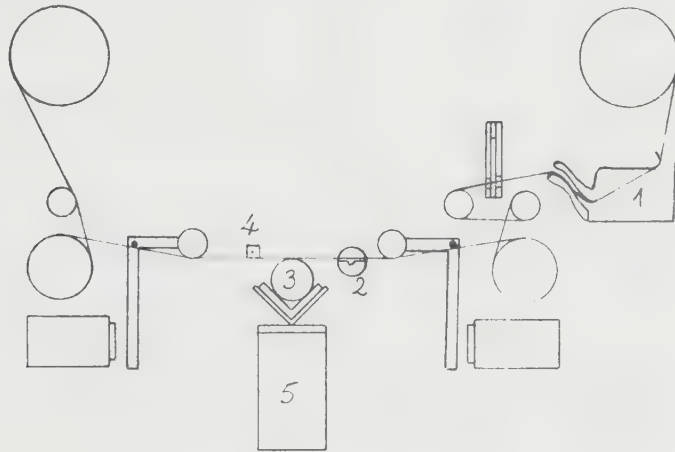


Fig. 69

Un fil de cuivre mince, isolé par de la soie qui peut être imbibée d'acide dilué, touche le cristal et sert de cathode pour l'électrolyse. Le fil est guidé à travers le récipient (1) où il est lavé, le capillaire (2) l'imbibe d'acide et la tension électrique est appliquée entre le fil et le cristal (3). Le contact (4) et le moteur (5) commandent l'avance du cristal.

Cette technique permet de trancher un cristal pratiquement sans déformations. Les seules dislocations sont introduites par la pression du fil qui peut être réduite à moins que 10 gr/mm^2 .

La scie à fil n'est pas d'un emploi universel car chaque matériau nécessite un fil et un acide particuliers. Quelques

essais nous ont montré que cette technique est difficilement applicable au Pd qui n'est attaqué que par l'eau régale.

L'attaque électrolytique permet d'obtenir des formes quelconques et ce procédé, utilisé déjà industriellement pour usiner de grosses pièces, pourrait être appliqué aux monocristaux. L'usinage électrolytique est fondé sur le principe de la dissolution d'une anode dans un électrolyte lors du passage d'un courant continu. En injectant à une pression suffisamment élevée l'électrolyte dans l'espace compris entre la cathode-outil et l'anode pièce, il est possible de faire pénétrer la cathode dans l'anode en laissant un espace suffisamment faible pour reproduire avec fidélité la forme de la cathode dans l'anode ou pièce à usiner. La figure 70 montre, schématiquement, une installation d'usinage électrolytique statique.

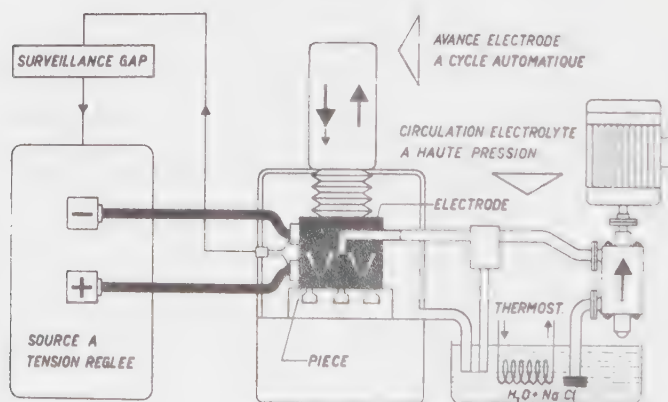


Fig. 70

Au cours de l'usinage, une certaine force agit sur la pièce du fait de la pression de l'électrolyte. Cette force étant répartie uniformément, il est possible de s'arranger à ne pas dépasser la limite élastique.

A notre connaissance, il n'existe pas sur le marché de petites machines pour usiner des cristaux de la taille de ceux que nous avons faits croître.

2) Les processus par fusion

L'électro-érosion est une technique d'usinage où la matière est arrachée par fusion. Nous ne décrirons pas en détail cette méthode, mais

nous nous bornerons à indiquer la façon dont elle a été utilisée pour usiner nos cristaux.

Pour nous rendre compte si cette méthode est applicable aux monocristaux, nous avons fait une série d'essais afin de déterminer l'épaisseur de la couche monocristalline perturbée. Dans ce but, nous avons usiné un cristal sur lequel nous avons fait plusieurs diagrammes de Laue en enlevant progressivement la surface usinée par attaque chimique. L'épaisseur de la couche a été déterminée par pesée en tenant compte de la surface attaquée. Nous n'observons plus de changement dans les diagrammes de Laue après avoir enlevé une épaisseur de 12 microns. Même dans le diagramme fait sur la surface usinée non attaquée, des taches de diffraction apparaissent faiblement. Il est facile de comprendre que la surface est très peu perturbée car le métal se resolidifie suivant le réseau du cristal se trouvant au-dessous. L'importance de la détérioration dépendant de la puissance utilisée lors de l'usinage, nous avons adopté un régime d'usinage fin.

La plupart des métaux peuvent être usinés avec des électrodes de cuivre tant que la vitesse d'usinage et l'usure de l'électrode ne jouent pas un grand rôle. Ceci facilite grandement la fabrication des électrodes.

La figure 71 montre les trois types d'électrodes que nous avons utilisés.

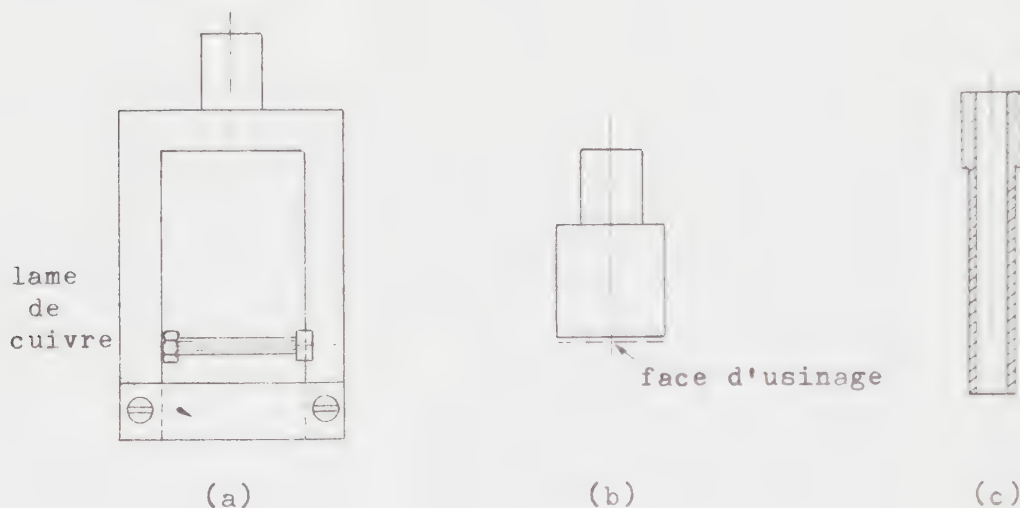


Fig. 71

L'électrode de type (a) est une lame mince de cuivre montée sur un cadre d'acier qui permet de la tendre. Il est possible ainsi de trancher un barreau en perdant très peu de matière (environ 0,3 gr de Pd pour un barreau de 10 mm de diamètre). Ce problème n'est pas négligeable étant donné le nombre d'opérations que nous avons dû faire et le prix du métal.

L'usure de l'électrode est importante mais n'a pas d'influence sur l'usinage. La planéité des surfaces ainsi obtenues n'étant pas très bonne, il est possible de l'améliorer avec une électrode du type (b). Dans ce cas il faut, à cause de l'usure, changer très souvent d'électrode. Il en est de même de

l'électrode (c) qui permet d'usiner des cylindres.

Tous nos usinages doivent être faits dans une direction bien précise déterminée par rayon X. Par exemple, nous devons usiner le sommet de l'amorce selon la forme montrée dans la figure 68 c'est-à-dire une partie cylindrique parallèle à l'axe du cristal et une face perpendiculaire. Afin de diminuer au maximum l'erreur d'orientation, nous faisons l'orientation par rayon X, l'usinage sur la machine à électro-érosion et le zonage dans le four HF à l'aide du même goniomètre. De cette façon il n'est pas nécessaire de sortir l'amorce de son support entre les différentes opérations.

Cette méthode nous permet de faire croître des barreaux monocristallins dont l'axe n'est pas à plus de 3° de l'axe cristallin.

3) Les processus par arrachement mécanique

Parmi les processus d'usinage par arrachement mécanique de matière, seule la meule de diamant est utilisable. Bien qu'il soit possible d'imaginer une machine permettant d'obtenir n'importe quelle forme, la meule de diamant n'est utilisée que pour tronçonner.

Une étude comparative intéressante entre le tronçonnage par électro-érosion et par une meule de diamant a été faite par E.D. Albrecht^{4c)}. Des monocristaux de tungstène et de cuivre, qui sont proches des deux extrêmes de l'échelle des duretés, ont été coupés de trois manières :

- 1) scie de diamant à basse vitesse,
- 2) scie de diamant à haute vitesse,
- 3) électro-érosion,

et les déformations ont été étudiées par rayon X avec une technique identique à celle décrite précédemment.

Le cuivre, immédiatement après usinage, donne de très faibles points sur le Laue correspondant à la section usinée par électro-érosion ; cela signifie que la surface est peu déformée. Les deux surfaces coupées au diamant sont trop perturbées pour qu'une figure de diffraction apparaisse. Après avoir enlevé 20 microns de Cu par attaque électrolytique, une figure de points fins apparaît pour la section tranchée par la meule à basse vitesse alors que celle correspondant à l'électro-érosion reste encore diffuse et qu'aucun point n'apparaît sur celle correspondant au tronçonnage à haute vitesse. Pour faire disparaître toute distorsion de la surface obtenue par électro-érosion il faut enlever 50 microns et 300 pour la section obtenue par une meule à haute vitesse.

Pour le monocristal de tungstène, c'est la surface coupée par la meule à basse vitesse qui est le moins déformée.

Chapitre 7 . Résultats des mesures et discussions

7.1. Introduction

Ce dernier chapitre donne l'ensemble des résultats expérimentaux qui ont démontré l'existence de la corrélation entre susceptibilité magnétique et élasticité. Ces résultats sont présentés dans l'ordre chronologique où nous les avons obtenus et dans lequel ils ont été publiés, à savoir:

- 1.- Vitesse du son dans les alliages Pd-Rh et Pd-Ag
par O. Belmahi, M. Merck, E. Perréard, E. Walker et
J.R. Schrieffer
Helv. phys. Acta 39, 338 (1966) (référence 18)
- 2.- Elasticité des métaux paramagnétiques
par Ø Fischer, M. Peter et S. Steinemann
Helv. phys. Acta 42, 459 (1969) (référence 19)
- 3.- Vitesse du son dans des alliages de Pd dopés avec des
éléments de transition
par J. Ortelli, C. Susz, E. Walker et M. Peter
Helv. phys. Acta 42, 284 (1969)
- 4.- Comportement magnétique d'alliages Ni-Rh
par H. Cottet, P. Donzé, J. Ortelli, E. Walker et M. Peter
Helv. phys. Acta 41, 755 (1968)
- 5.- "Elastic constants of monocrystalline alloys of Pd-Rh and
Pd-Ag between 4,2°K and 300°K"
par E. Walker, J. Ortelli et M. Peter
Phys. Lett. (A) 31, 240 (1970)

Après un rappel des travaux de Belmahi sur les cylindres épais, nous exposerons les résultats des mesures sur les fils polycristallins, mesures qui ont montré pour la première fois, la corrélation susceptibilité-élasticité. Nous commenterons ensuite les travaux de S. Steinemann qui, sur la base des données de la littérature, a montré que cette corrélation se retrouve dans tous les éléments de transition.

La validité de cette corrélation étant établie, nous l'avons utilisée pour étudier la susceptibilité de certains alliages. Nous exposons les résultats obtenus pour des alliages Pd-Rh et Pd-Ag dopés avec du fer

ainsi que pour une série d'alliages Ni-Rh.

Finalement nous donnerons les résultats des mesures sur les monocristaux d'alliages Pd-Rh et Pd-Ag.

7.2. Vitesse du son dans des alliages Pd-Rh et Pd-Ag sous forme de cylindres épais, polycristallins

Les premières mesures de vitesse du son dans la série d'alliages Pd-Rh et Pd-Ag ont été faites par O. Belmahi.⁴³⁾ Il a utilisé des échantillons cylindriques de 1 cm de diamètre et 2 cm de longueur, fournis par la firme "Métaux précieux S.A. Neuchatel". Les ondes étaient excitées à l'aide de quartz selon la technique représentée dans la figure 24 avec la seule différence qu'il utilisait un générateur donnant une impulsion approximativement carrée mais non modulée par la fréquence de résonance du quartz. Les résultats des mesures faites à la température ambiante et à la température de l'azote liquide (77°K) sont donnés dans la figure 72.

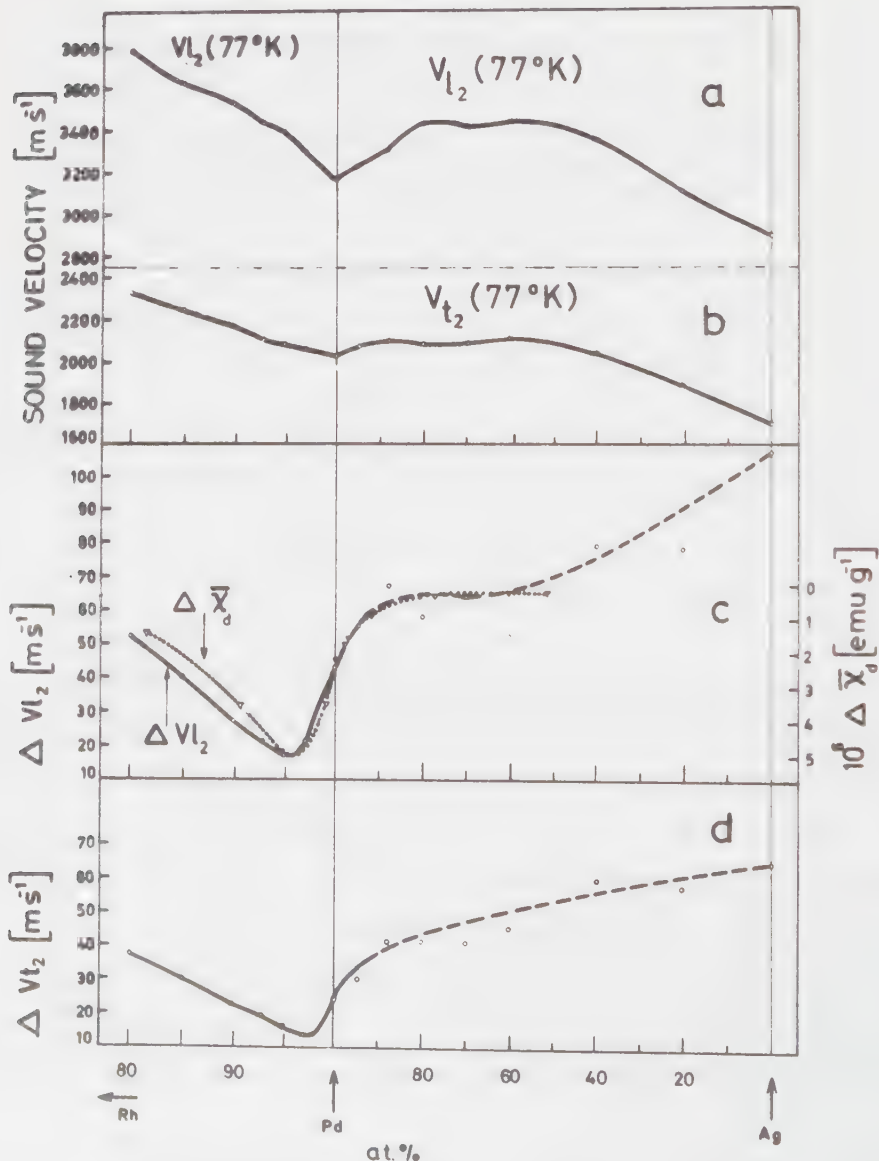


Fig. 72

La courbe a représente la variation de la vitesse longitudinale à 77°K en fonction de la concentration. Nous avons vu que pour cette géométrie, la vitesse longitudinale est identique à celle du milieu infini. La relation avec les constantes élastiques est donc

$$\int v_{l1}^2 = B + \frac{4}{3} G \quad (265)$$

Le calcul de la vitesse de propagation en fonction de la température nécessite la connaissance du coefficient de dilatation. Pour les premiers calculs, nous avons interpolé entre les coefficients de dilatation à température ambiante de Ag, Pd et Rh donnés par la littérature⁴⁴⁾ et nous avons admis le même comportement en fonction de la température que celui du coefficient de dilatation du Pd. La valeur de ces coefficients est indiquée dans le tableau VII

Elément	Ag	Pd	Rh
Coefficient de dilatation linéaire $\times 10^6$	17,04	11,76	8,5

Tableau VII

De plus, on commet une erreur négligeable en admettant un coefficient constant entre 300 et 77°K. Ces approximations ont été entièrement justifiées par les mesures de J. Ortelli (voir paragraphe 7.7). La courbe b montre la variation de la vitesse transversale à 77°K. Comme la vitesse longitudinale, celle-ci est identique à la vitesse de propagation en milieu infini et la relation avec les constantes élastiques est

$$\int v_{t1}^2 = G \quad (266)$$

La courbe c représente l'écart de vitesse longitudinale entre 77 et 300°K en fonction de la concentration. Les mesures transversales à température ambiante étant pratiquement impossibles, on ne peut pas donner la courbe correspondante.

Du fait que la plupart des mesures ont été faites sur 2 ou 3 échos au maximum, la précision de ces mesures ne dépasse pas 1 o/o. Ceci explique déjà, en partie, la dispersion des points observée.

Le calcul des constantes élastiques nécessite encore la connaissance de la masse spécifique ρ . Nous avons mesuré les masses spécifiques de nos alliages par pesée hydrostatique à l'aide d'une balance d'analyse Mettler, sur les cylindres épais et les cylindres minces utilisés dans la technique d'excitation par magnétostriction. La figure 73 montre le résultat de ces mesures.

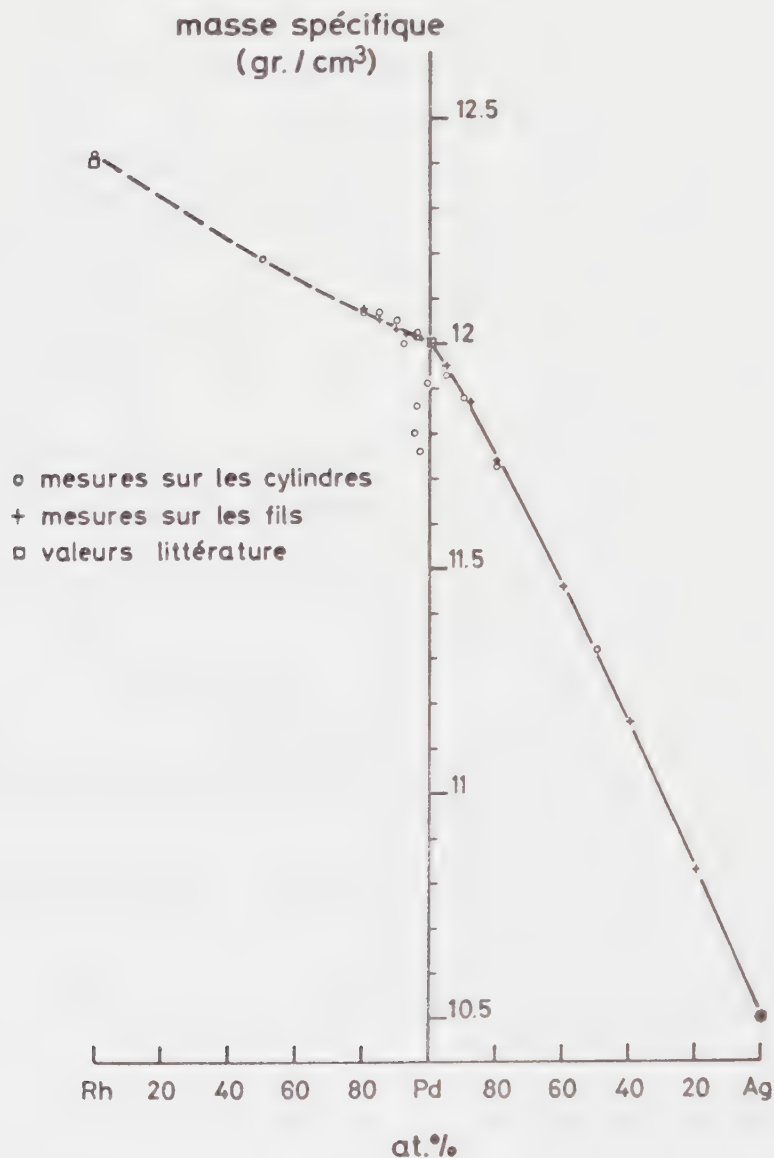


Fig. 73

La précision de ces mesures est de l'ordre de 5 o/oo sur les fils et 1 o/oo sur les cylindres épais, ceux-ci étant environ 5 fois plus volumineux.

On constate que les valeurs mesurées sur les fils que nous avons fabri-

qués nous-mêmes, varient très régulièrement avec la concentration ce qui n'est pas du tout le cas des valeurs mesurées sur les cylindres épais spécialement dans le domaine entre 0 et 20 o/o de Rh. Cette mesure extrêmement simple donne une idée de la qualité métallurgique des échantillons et permet de comprendre pourquoi on a une dispersion des mesures de la vitesse du son dans les alliages à faible teneur de Rh.

La figure 74 montre le module de compression B et de cisaillement G, à 77°K, calculés à l'aide des vitesses de la figure 72 et des masses spécifiques mesurées sur les fils.

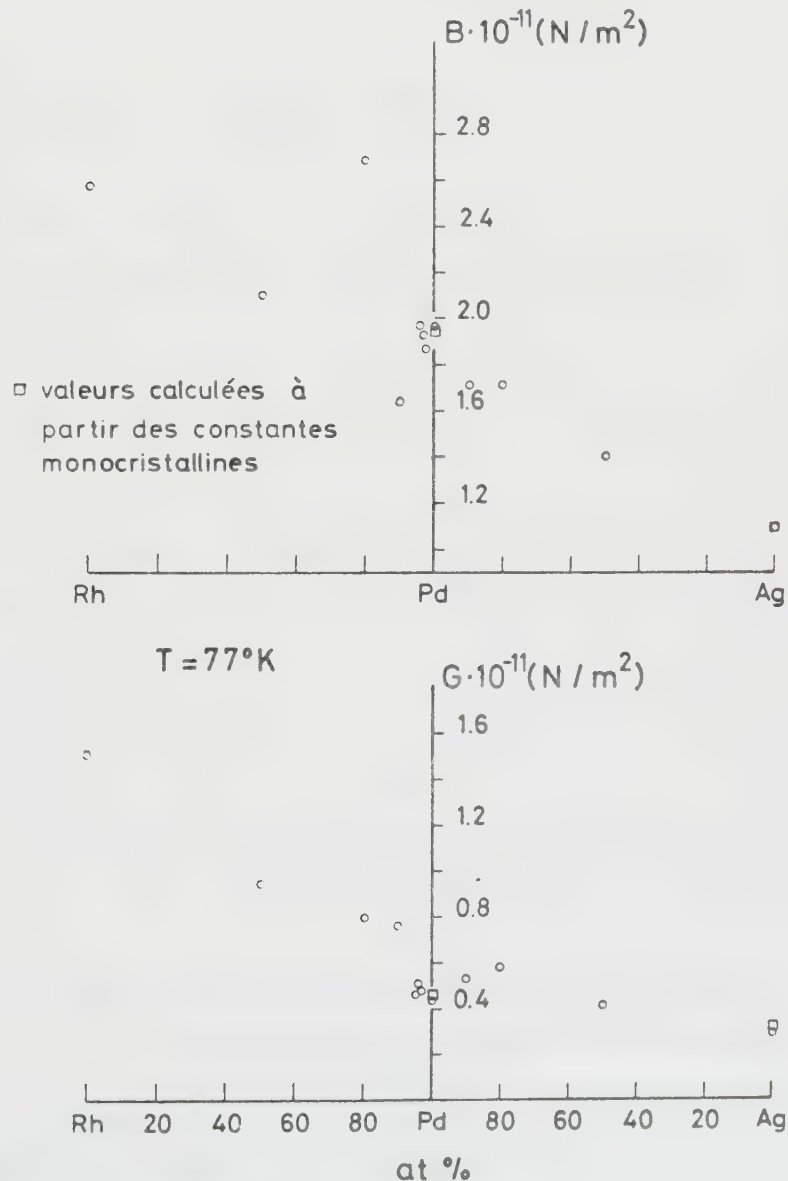


Fig. 74

Nous avons indiqué les valeurs obtenues à partir des constantes monocristallines mesurées par Rayne⁴⁵⁾ pour le Pd et Neighbours⁴⁶⁾ pour l'Ag.

Les vitesses intervenant au carré dans les relations avec les constantes élastiques, on obtient pour ces dernières une dispersion encore plus grande. Bien que les valeurs pour le Pd et l'Ag coïncident très bien avec celles de la littérature, on ne peut pratiquement rien dire sur les valeurs intermédiaires sinon que G semble avoir un minimum au voisinage du Pd.

D'après les relations

$$B = \frac{n^2 \rho^2}{\chi}$$

et

$$G(T) = \sum_{ij} n_{ij} \left(\frac{\partial^2 E_{ij}}{\partial T^2} \right) - \frac{1}{\mu_0^2} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_0 \chi(T)$$

on s'attend à un minimum de B et G lorsque χ est maximum c'est à dire pour l'alliage Pd₉₅Rh₅. La zone intéressante se trouve dans la région où on a la plus grande dispersion qui masque toute corrélation avec la susceptibilité magnétique. Etant donné la médiocrité des mesures transversales, il n'est pas possible de calculer les coefficients de température de B et G.

On peut malgré tout se faire une idée de la variation des constantes élastiques en considérant les courbes lissées qui ne doivent pas être très loin de la réalité. Si ces mesures ne montrent aucune relation avec la susceptibilité, elles laissent néanmoins prévoir que si effet il y a, celui-ci est très petit. Elles ont également montré qu'un contrôle de la métallurgie des échantillons est absolument nécessaire. De plus, on s'est rendu compte qu'il est indispensable de connaître les vitesses avec une très grande précision pour se faire une idée valable sur les constantes élastiques.

7.3. Vitesse du son dans des alliages de Pd-Rh et Pd-Ag sous forme de cylindres minces, polycristallins

Nous avons montré au chapitre 5 pourquoi il est pratiquement impossible de mesurer avec précision la vitesse du son dans des cylindres épais polycristallins, en excitant des ondes à l'aide de quartz. On peut surmonter la difficulté en excitant des ondes torsionnelles et extensionnelles dans des barres minces au moyen d'un fil magnétostrictif.

tif. Nous avons entrepris ces mesures pour essayer malgré tout d'obtenir des informations à partir d'échantillons polycristallins avant d'entreprendre le problème difficile des monocristaux.

La figure 75 montre le résultat des mesures faites à l'aide des dispositifs représentés sur la figure 45.

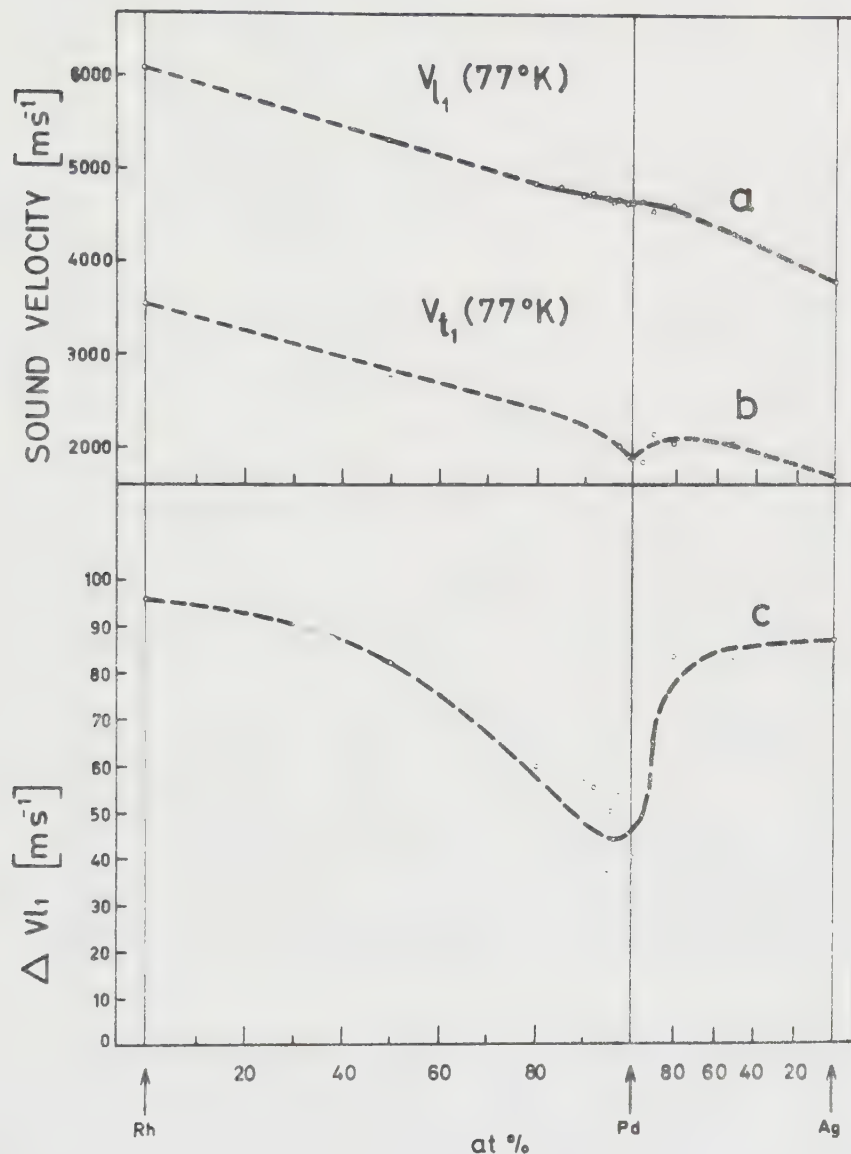


Fig. 75

Les courbes de ce graphique représentent:

- a) v_{l_2} = vitesse des ondes extensionnelles à 77°K
- b) v_{t_2} = vitesse des ondes torsionnelles à 77°K

$$c) \Delta v_{l_2} = v_{l_2}(77^\circ K) - v_{l_2}(300^\circ K)$$

et en ligne pointillée

$$- \Delta \bar{\chi}_d = \bar{\chi}_d(300^\circ K) - \bar{\chi}_d(77^\circ K)$$

en unité arbitraire pour montrer la coïncidence du maximum de cette dernière avec le minimum de Δv_{l_2} . Les valeurs de $\Delta \bar{\chi}_d$ sont tirées des références 29) et 30) par interpolation

$$d) \Delta v_{t_2} = v_{t_2}(77^\circ K) - v_{t_2}(300^\circ K)$$

On remarque que les vitesses varient très régulièrement avec la concentration ce qui montre l'amélioration considérable par rapport aux cylindres épais.

Les courbes a et b ont pratiquement la même allure; ceci s'explique parce que

$$v_{l_2} = \sqrt{\frac{E}{\rho}}$$

$$v_{t_2} = \sqrt{\frac{G}{\rho}}$$

et E et G sont pratiquement proportionnels. En effet, on a la relation

$$E = \frac{9BG}{3B + G} = 3G - \frac{G^2}{B} + \frac{G^3}{3B^2} - \dots \quad (266)$$

et on a, par exemple pour le Pd, $G^2/B = 0,08$ soit moins de 10 o/o de $3G$. Par conséquent $E \cong 3G$ et de ce fait la mesure des 2 grandeurs n'apporte pas d'information supplémentaire. La relation entre B, E et G donne

$$B = \frac{EG}{3(3G - E)} \quad (267)$$

Comme $E \cong 3G$, le dénominateur est très petit et une faible erreur sur E et G a un effet catastrophique sur B. Bien que la précision sur v_{l_2} et v_{t_2} soit de 1 o/oo, ces 2 vitesses ne permettent pas de tirer des conclusions valables sur le module de compression. Les coefficients de température

$$e = \frac{1}{E} \frac{dE}{dT}$$

$$g = \frac{1}{G} \frac{dG}{dT}$$

sont presque égaux. En effet,

$$e = \frac{d}{dT} \ln E = \frac{d}{dT} \left(\ln \frac{9BG}{3B + G} \right) = \frac{E}{3G} g + \frac{E}{9B} b \approx \left(1 - \frac{G}{3B} \right) g + \frac{G}{3B} b \quad (268)$$

$$b = \frac{1}{B} \frac{dB}{dT}$$

et

$$\frac{G}{3B} = 0,08 \quad \text{pour le Pd}$$

Comme

$$\frac{e}{g} = \frac{v_{t_2}}{v_{l_2}} \frac{\Delta v_{l_2}}{\Delta v_{t_2}} \quad (269)$$

on a

$$\Delta v_{l_2} = \frac{v_{l_2}}{v_{t_2}} \Delta v_{t_2} \quad (270)$$

ce qui est approximativement vérifié sur la figure 75.

Dans nos mesures, les vitesses v_{t_1} et v_{t_2} qui devraient être toutes les

deux égales à G/ρ ont des différences allant jusqu'à quelques pour cent. Cette différence apparaissait même sur un échantillon de 10 mm de diamètre sur lequel nous avons déterminé simultanément les deux vitesses. La cause de ces différences est due à une orientation préférentielle des cristallites dans nos échantillons⁴⁷⁾. Un examen aux rayons X nous a montré une corrélation entre les effets de texture et les écarts de vitesses $v_{t_2} - v_{t_1}$. C'est un fait bien connu que les cristallites des fils étirés à froid ont une direction privilégiée. Dans le cas des métaux cubiques à faces centrées, la texture des fils est généralement double, les directions (111) et (100) étant de préférence parallèles à l'axe. La proportion des cristaux des deux espèces varie d'un métal à l'autre.

Dans nos alliages c'est le Pd qui présente la texture la plus prononcée; elle disparaît progressivement avec l'addition de Rh ou de Ag et pour une concentration de 20 o/o de ces derniers on a un alliage parfaitement isotrope, la texture réapparaît cependant dans l'argent pur.

L'hypothèse que les écarts de vitesse observés sont liés aux effets de texture est encore confirmée par la très forte anisotropie des monocristaux de Pd comme nous le verrons dans le paragraphe consacré à ces mesures.

La figure 76 montre l'évolution du module de cisaillement et de sa variation avec la température, en fonction de la concentration de l'alliage.

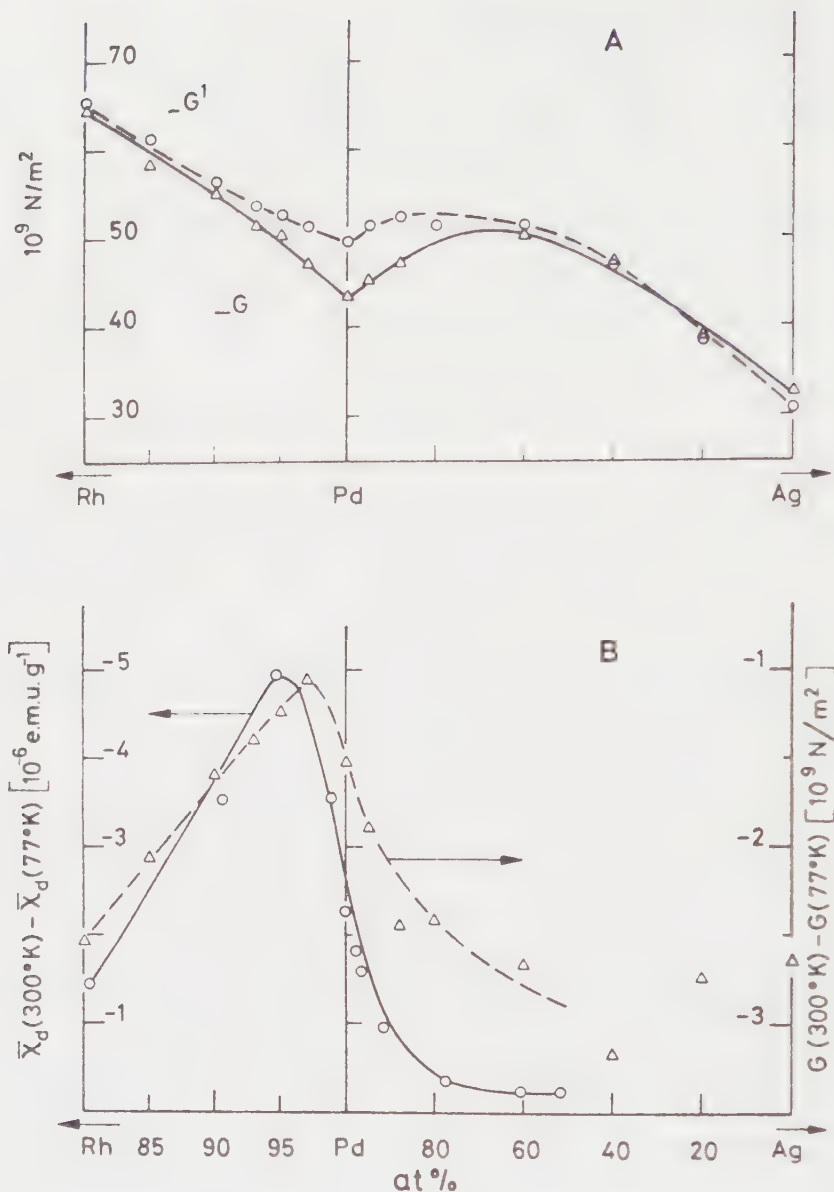


Fig. 76

Les courbes représentent

a) trait plein: module de cisaillement G calculé à partir de v_{l_1} et v_{l_2}

trait pointillé: module de cisaillement G' calculé à partir de v_{t_2}

b) trait plein: $\Delta G' = G'(300^\circ\text{K}) - G'(77^\circ\text{K})$

trait pointillé: $\Delta \bar{\chi}_d = \bar{\chi}_d(300^\circ\text{K}) - \bar{\chi}_d(77^\circ\text{K})$

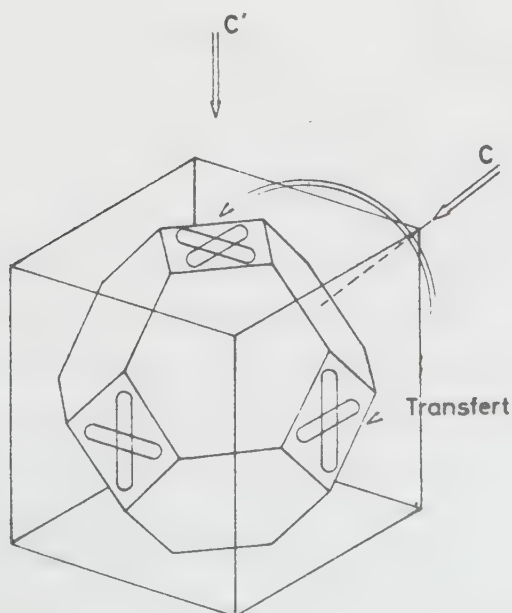
Nous avons utilisé les mesures de Belmahi v_{l_1} afin de montrer l'effet

de la texture dans nos échantillons. Nous n'avons pas utilisé v_{t_1} qui est trop incertain. Les quantités G , G' et $\Delta G'$ sont déterminées à partir des valeurs mesurées pour ρ , v_{l_1} , v_{l_2} , v_{t_2} et Δv_{t_2} à partir des équations (90) (106) et (107). La quantité $\Delta \rho / \Delta T$ a été déterminée à partir des coefficients de dilatation linéaire des éléments comme pour les cylindres épais (voir page 141). Les constantes de cisaillement G et G' sont calculées pour $T = 77^\circ K$.

Dans l'article 1.- (référence 18), nous avons calculé B à l'aide de v_{l_1} , v_{l_2} et B' calculé à l'aide de v_{l_1} , v_{t_2} . Nous renonçons à ce calcul qui nous a conduit à des conclusions erronées comme l'ont montré les résultats sur les monocristaux. Toutes ces mesures sur des échantillons polycristallins ne sont pas assez précises pour permettre la détermination du module de compression.

Discussion

On observe sur la figure 76 une bonne corrélation entre les variations avec la température de la susceptibilité et du module de cisaillement en accord avec la relation (243) qui nous montre que $\Delta G / \Delta T$ doit être maximum lorsque $\Delta \chi / \Delta T$ est minimum. Cette corrélation doit refléter la contribution des électrons d au module de cisaillement qui provient du transfert d'électrons entre les différentes faces de la zone de Brillouin. Des mesures de Vuillemin⁴⁸⁾, Alekseevskii et al⁴⁹⁾, Freeman et al⁵⁰⁾, ainsi que des calculs de bande de O. Krogh Andersen⁵¹⁾ ont montré que la surface de Fermi du Pd comprend des poches de trous en forme de "grille à trois dimensions" semi-fermée selon les directions X-W. Dans la figure 77 nous avons représenté ces poches de trous par des croix sur les faces carrées de la zone de Brillouin.



Dans l'état non déformé, ces 6 bandes partielles sont équivalentes. Lorsqu'on fait subir à la zone de Brillouin une déformation correspondant à C' , une paire de poches se rapproche du centre alors que les deux autres s'en éloignent, ce qui lève la dégénérescence. Pour égaliser les énergies de Fermi des bandes partielles on a alors un transfert de trous entre les poches. Ce processus a pour résultat un gain d'énergie de déformation qui est tout à fait analogue au gain d'énergie magnétique dû au transfert d'électrons de la bande partielle des électrons à spin positif à la bande partielle des électrons à spin négatif, en présence d'un champ magnétique.

Sous une déformation correspondant à C , la dégénérescence n'est pas levée. On s'attend donc dans les monocristaux à un effet sur C' et pas sur C .

Dans ce qui précède, nous avons implicitement supposé que la contribution du réseau (interaction entre ions habillés de leurs couches complètes) varie régulièrement avec la concentration de l'alliage. Ceci est vérifié sur la figure 76b où nous voyons que $\Delta G'$ est pratiquement le même avant et après le pic. La hauteur du pic donne la contribution de la surface de Fermi à ΔG qui est égale à $-\frac{1}{\mu^2} \left(\frac{\partial E}{\partial \gamma} \right)_0 \Delta \chi$

Pour faire coïncider les 2 courbes on doit prendre un potentiel de déformation $\left(\frac{\partial E}{\partial \gamma} \right)_0 = 0,1 \text{ eV}$.

On peut encore se demander dans quelle mesure les $\Delta G'$ que nous avons mesurés ont été influencés par les effets de texture. Nous verrons au paragraphe sur les monocristaux que la courbe 76b est identique à celle de l'état quasi-isotrope.

Nous avons donc montré qu'il y a une corrélation entre les dérivées par rapport à la température de la susceptibilité magnétique et du module de cisaillement. Le comportement du module lui-même ne semble pas présenter de relation directe avec la susceptibilité. Ceci peut se comprendre à la lumière des théories exposées au chapitre 3 où nous avons vu que dans les métaux nobles c'est l'interaction entre les ions habillés de leurs couches complètes W_R qui est responsable de presque la totalité de l'élasticité. L'argument est basé sur l'égalité des rayons ionique et métallique ainsi que sur une anisotropie de l'ordre de 3. L'anisotropie du Pd étant aussi voisine de 3, c'est également W_R qui doit donner la contribution la plus importante aux modules d'élasticité. Comme la distance interatomique décroît régulièrement de l'Ag vers le Pd et le Rh et que W_R augmente exponentiellement quand la distance diminue, on pourrait s'attendre à une augmentation

régulière des constantes élastiques lorsqu'on passe de l'Ag au Rh. Cependant, dès qu'il apparaît des trous dans la bande d, il y a une possibilité de transfert qui donne une contribution négative. On observe effectivement un maximum du module de cisaillement pour la concentration où les trous commencent à se former c'est à dire où la susceptibilité commence à augmenter. Notre théorie n'explique alors pas pourquoi G est minimum au Pd à la place de l'alliage $\text{Pd}_{95}\text{Rh}_5$. Ces résultats nous encouragent donc fortement à mesurer les constantes élastiques des monocristaux.

Nous avons aussi été étonné par la diminution de la température de Debye indiquée par les mesures calorimétriques de Hoare lorsqu'on ajoute un peu de Rh au Pd (voir fig. 20). En effet, l'augmentation de vitesse du son observée avec l'adjonction de Rh devrait augmenter la température de Debye. Ce point a été éclairci par les mesures sur les monocristaux.

Mesure du module de cisaillement en fonction de la température

Dans ce qui précède, nous avons calculé les dérivées par rapport à la température en prenant la différence des modules à 300 et 77°K parce que nous ne pouvions, au début, que mesurer à ces 2 températures. L'écart de température étant très grand, on obtient en fait une moyenne de cette dérivée entre 300 et 77°K. Cependant, nous pensions que les dérivées ne devaient pas varier beaucoup autour de cette moyenne puisque nous avons vu au paragraphe 2.9. que la contribution du réseau varie linéairement aux températures élevées. Lorsque nous avons réussi à construire une canne qui permet de mesurer la vitesse en fonction de la température, il nous a paru intéressant de reprendre ces mesures pour vérifier ce fait.

La figure 78 montre la variation de G en fonction de la température dans les alliages Pd-Rh et la figure 79, dans les alliages Pd-Ag. Pour comparer directement les dérivées par rapport à la température, on peut normaliser toutes les valeurs par rapport à la valeur à 300°K. C'est ce que nous avons fait dans la figure 80 pour les alliages Pd-Rh et dans la figure 81 pour les alliages Pd-Ag.

On constate que les conclusions auxquelles nous avons abouti à partir des mesures à 2 températures ne sont pas fondamentalement modifiées. L'alliage dont la susceptibilité varie le plus avec la température possède le module de cisaillement qui varie le moins avec la température. L'effet est un peu moins prononcé que dans la figure 76 à cause du comportement singulier du Pd en dessous de 100°K. Cette singularité s'explique dans notre modèle par la diminution de susceptibilité du Pd et des alliages dilués comme le montre la figure 20.

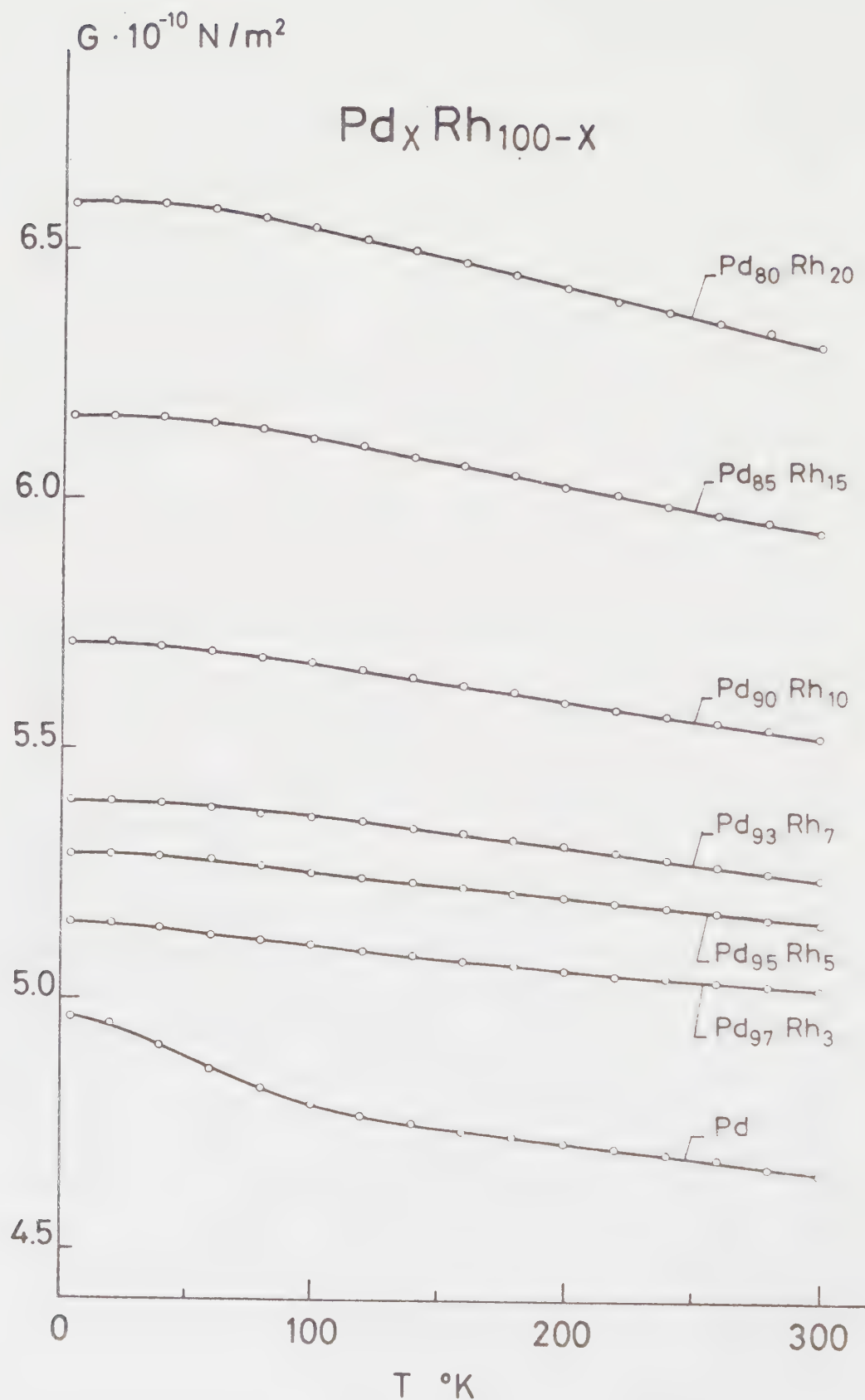


Fig. 78

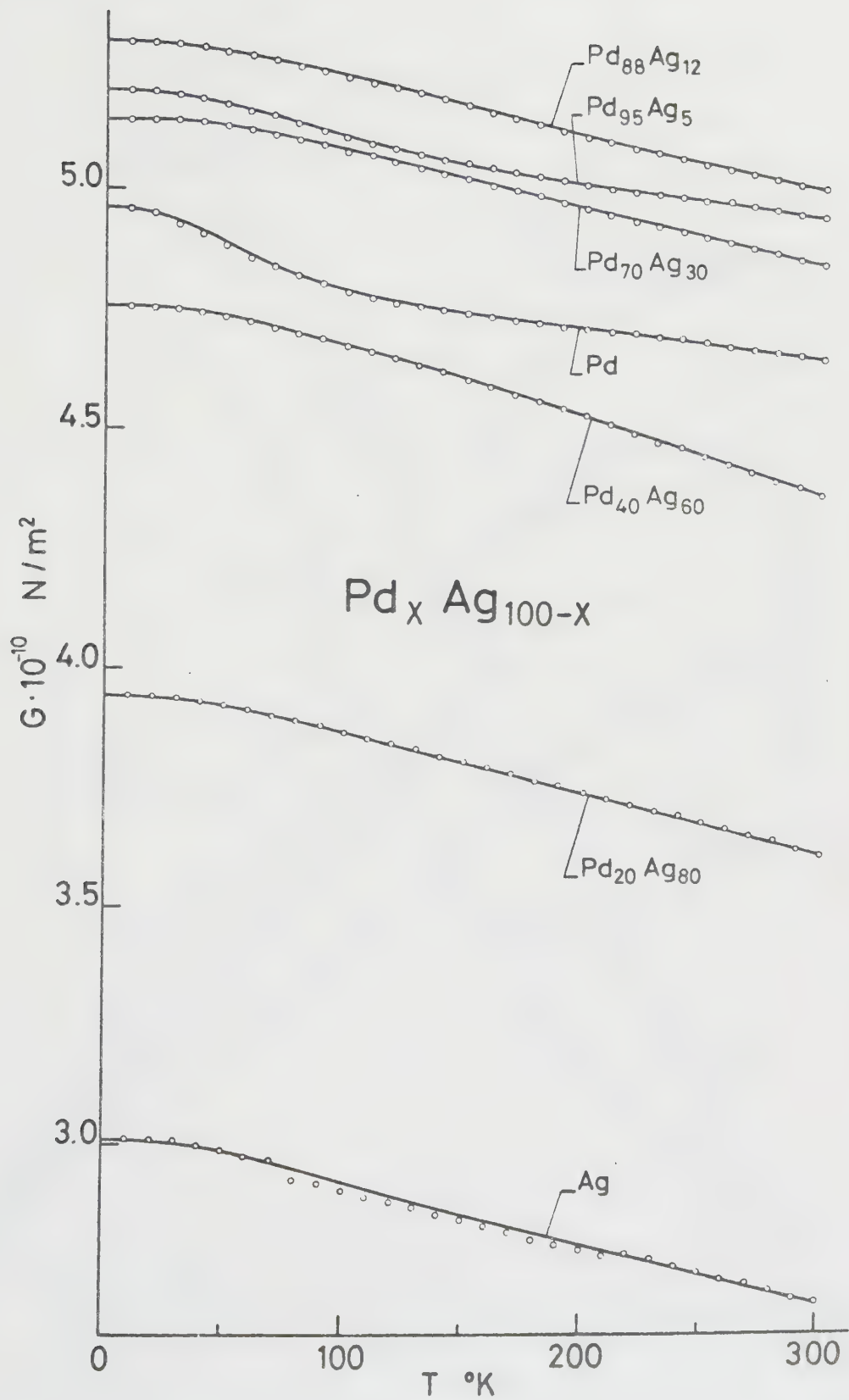


Fig. 72

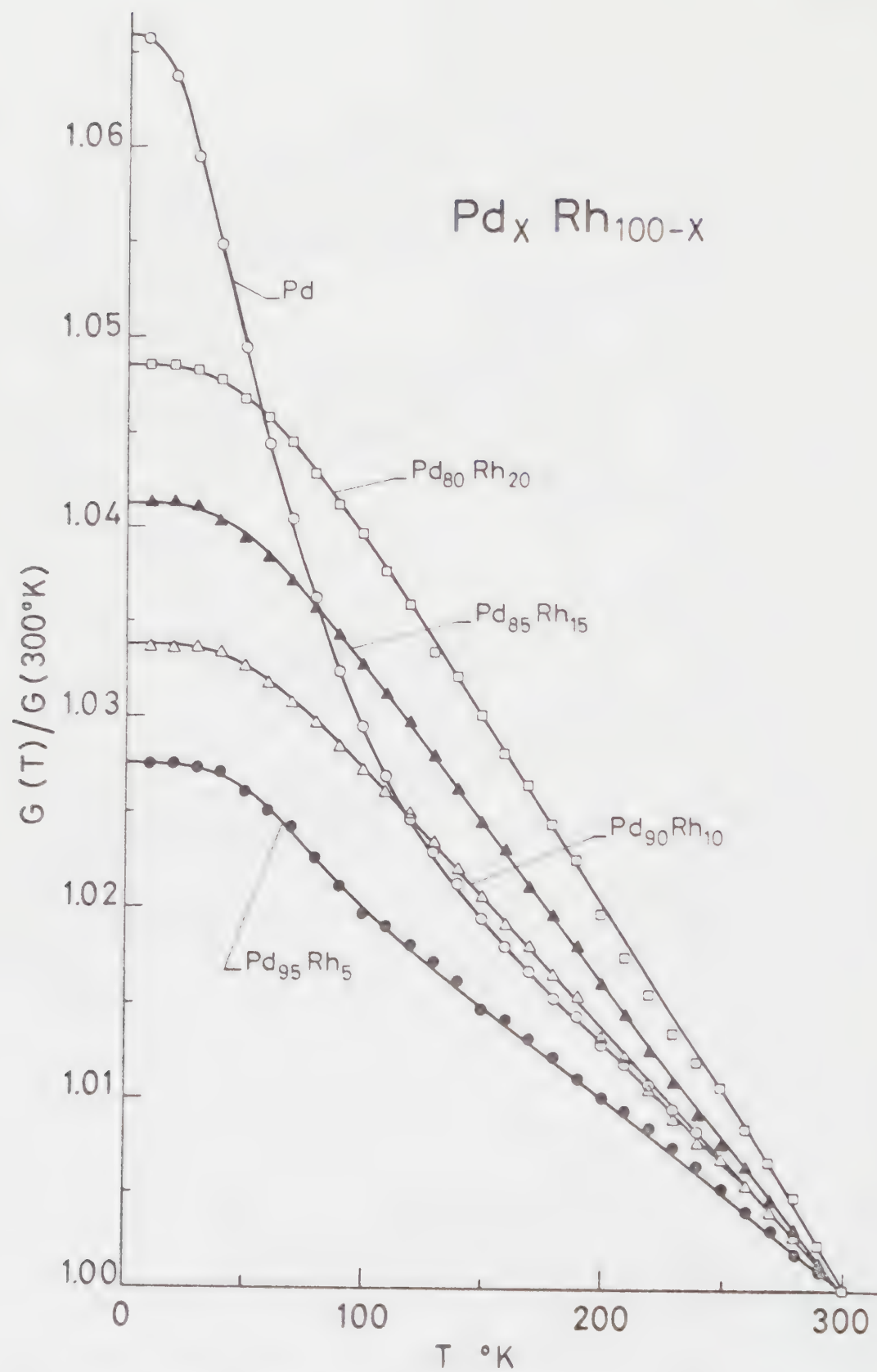


Fig. 8C

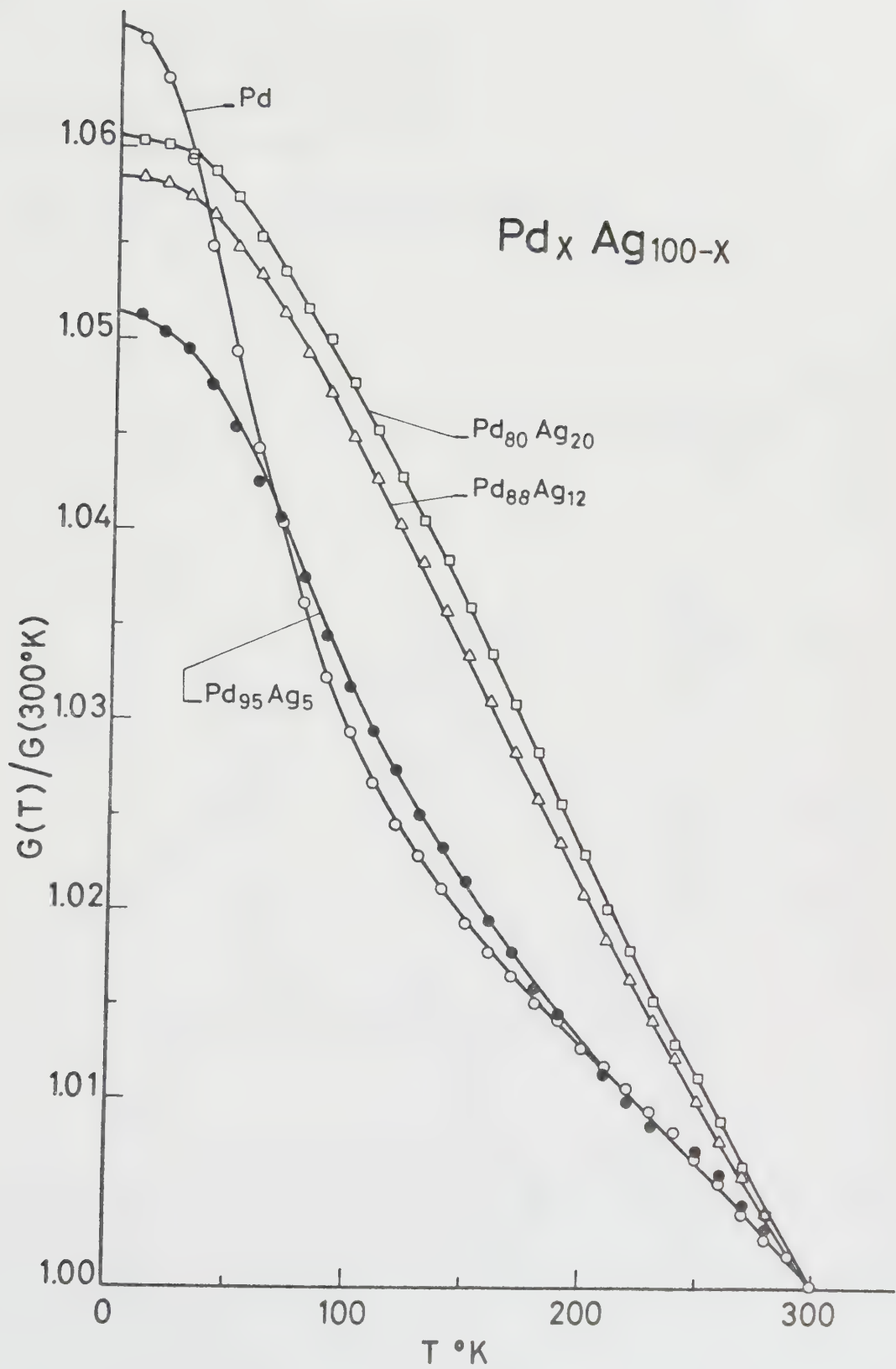


Fig. 81

Comme pour la susceptibilité, cette singularité disparaît plus rapidement avec la concentration de Rh qu'avec celle d'Ag. Elle disparaît complètement avec 30/o de Rh alors qu'il reste encore quelque chose avec 5 o/o d'argent.

7.4. Extension aux autres métaux de transition

La relation entre le coefficient de température de la susceptibilité et du module de cisaillement découverte dans nos alliages a été examinée pour l'ensemble des métaux de transition par S. Steinemann¹⁹⁾ à l'aide des données de la littérature. La figure 82 montre ses résultats pour l'ensemble des métaux de transition 4d.

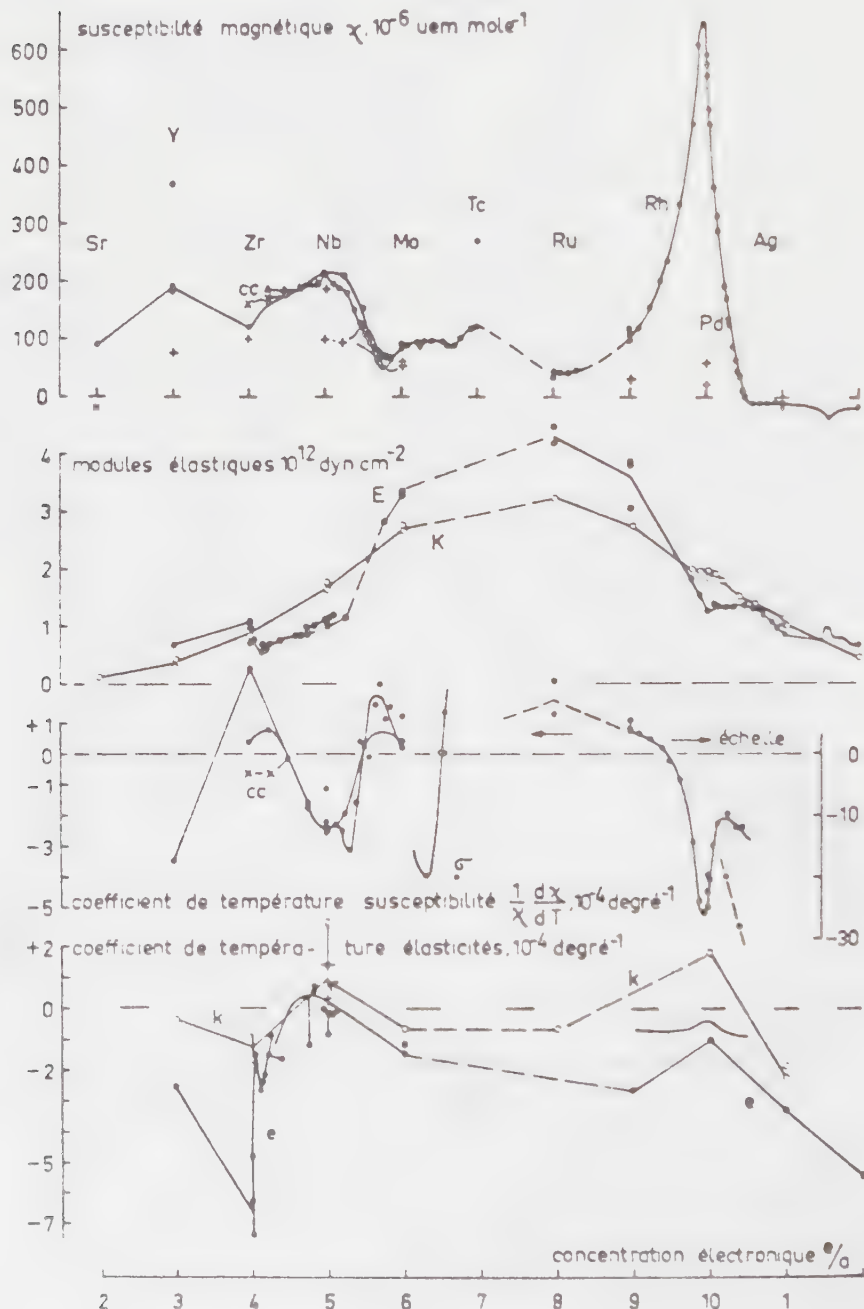


Fig. 82

On observe que le coefficient de température du module de Young passe par un minimum chaque fois que le coefficient de température de la susceptibilité passe par un maximum et inversement. Les susceptibilités dans les périodes 4,5 et 6 ont la même allure en fonction de la concentration électronique, avec des maxima aux voisinages de $e/a = 5$ et 10. C'est autour de ces concentrations que la contribution des électrons aux modules élastiques est la plus forte.

7.5. Etude d'alliages Pd-Rh et Pd-Ag dopés avec du Fe

La relation susceptibilité-élasticité étant établie, nous pouvons l'utiliser pour étudier indirectement la susceptibilité d'alliages Pd-Rh et Pd-Ag dopés avec du Fe. En étudiant la susceptibilité totale de ces alliages avec 1 o/o de Fe, Matthias et al⁵²⁾ ont trouvé que chaque atome de Fe est porteur d'un moment magnétique géant proportionnel à la susceptibilité de la matrice, comme le montre la figure 83.

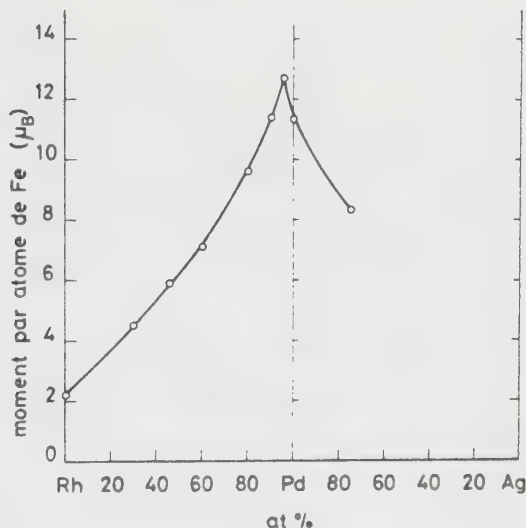


Fig. 83

Des expériences de diffraction neutronique sur des alliages Pd-Fe, faites par Low et Holden⁵³⁾ ont montré que le moment géant n'est pas porté par le Fe seul, mais que les atomes voisins y contribuent pour une grande part. Le moment des orbitales 3d sur le site de l'impureté est de $(3,5 \pm 0,4) \mu_B$, le nuage de polarisation qui s'étend sur une distance de 10 Å portant le reste du moment. La figure 84 montre comment varie la polarisation autour de l'impureté en fonction de la distance.

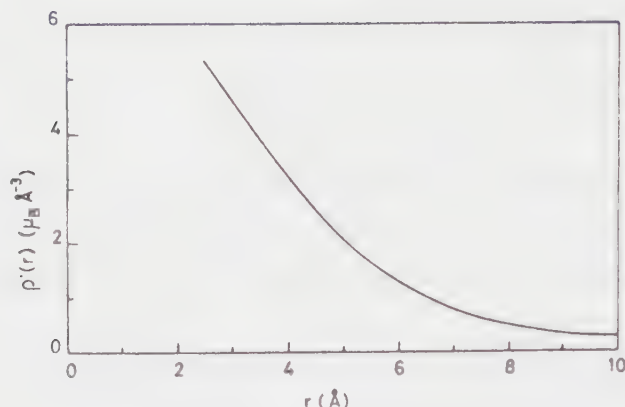


Fig. 84

Un atome de Fe affecte ainsi environ 300 atomes de Pd. Lorsque ces nuages ne se chevauchent pas, le moment magnétique induit sur un Pd individuel est petit ($\sim 1/20 \mu_B$). Ce moment augmente avec la concentration de Fe et se sature à une valeur maximum de $0,35 \mu_B$ environ, ce qui correspond au 0,36 trou déterminé par Vuillemin⁴⁸⁾.

Cet alignement des spins des Pd par les atomes de Fe a pour conséquence une diminution de la susceptibilité de la matrice et on s'attend à ce que la singularité du coefficient de température de G observée au voisinage de l'alliage $\text{Pd}_{95}\text{Rh}_5$, disparaisse lorsque le moment induit sur un atome de Pd est saturé. La figure 85 montre le comportement de la singularité en fonction de la concentration de Fe.

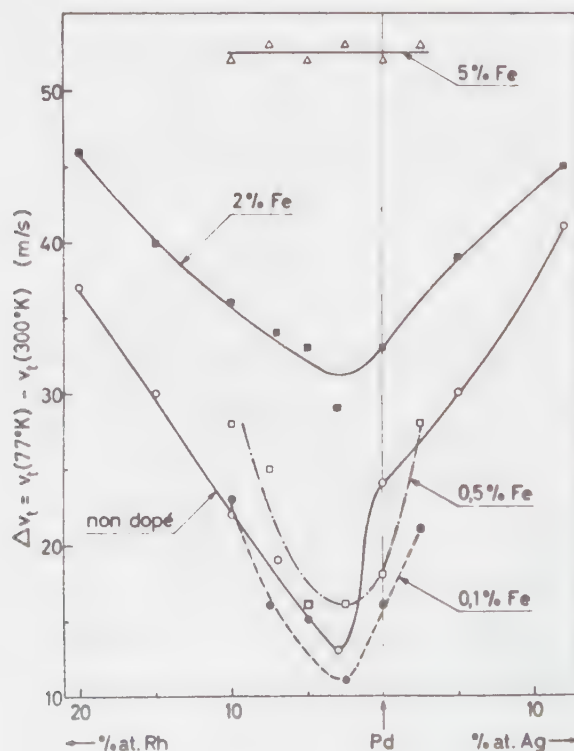


Fig. 85

Les courbes de la figure 85 ne sont pas, en fait, celles que l'on obtient en faisant la différence des vitesses mesurées à 300°K et 77°K, mais c'est une valeur extrapolée pour éliminer l'effet de variation des constantes élastiques lorsque l'alliage devient ferromagnétique (à la température de Curie). La figure 86 montre, par exemple, comment varie le module de cisaillement en fonction de la température dans la série d'alliages avec 5 o/o de Fe.

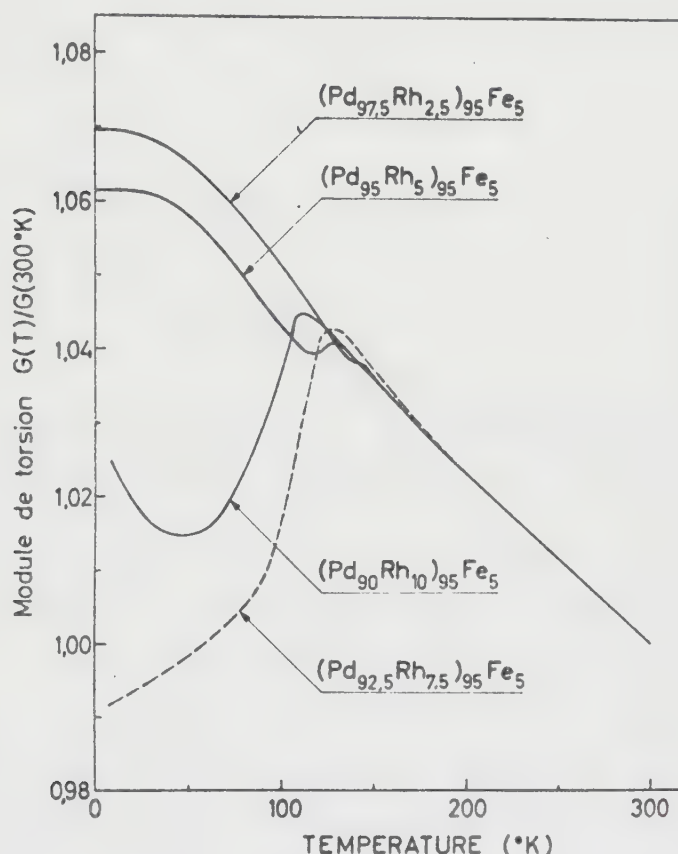


Fig. 86

Le Pd avec 5 o/o de Fe ne montre pas de variation de G à la température de Curie et la variation de son module recouvre celle de l'alliage $(Pd_{97.5}Rh_{2.5})_{95}Fe_5$. Les valeurs de la figure 85 sont obtenues en prolongeant jusqu'à 77°K, le comportement linéaire à haute température comme le montre la figure 87. C'est la vitesse que l'on mesurerait dans un champ magnétique qui sature tous les Fe. Cet effet ΔG , bien connu dans les ferromagnétiques, a montré des singularités curieuses dans nos alliages dopés avec différentes impuretés magnétique. Ces effets sont étudiés actuellement sur des monocristaux par J. Ortelli.

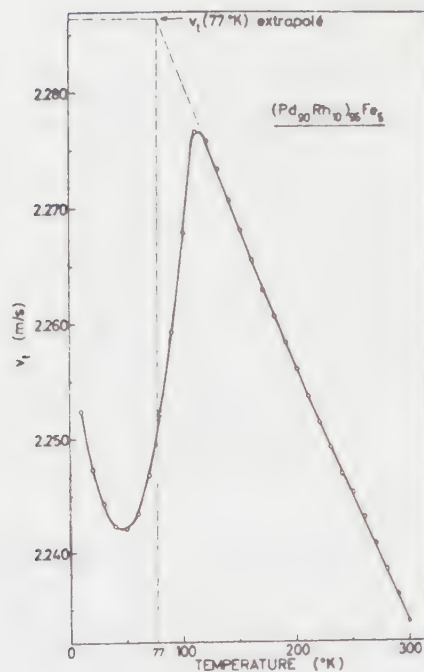


Fig. 87

Ce qui nous intéresse est la disparition progressive de la singularité comme le montre la figure 85. Nous constatons que, à la précision de mesure près, le Fe n'a pratiquement pas d'influence jusqu'à une concentration de 0,5 o/o. En augmentant la concentration, l'anomalie du Δv_t disparaît progressivement jusqu'à 5 o/o de Fe où le Δv_t est constant en fonction de la concentration de Rh.

La susceptibilité de bande, qui est donnée par la susceptibilité différentielle à hauts champs, a été mesurée par Foner⁵⁴⁾ dans le cas du Pd. Dans la figure 88, nous comparons la grandeur du Δv_t mesuré dans le Pd avec la susceptibilité χ_{HF} donnée par Foner.

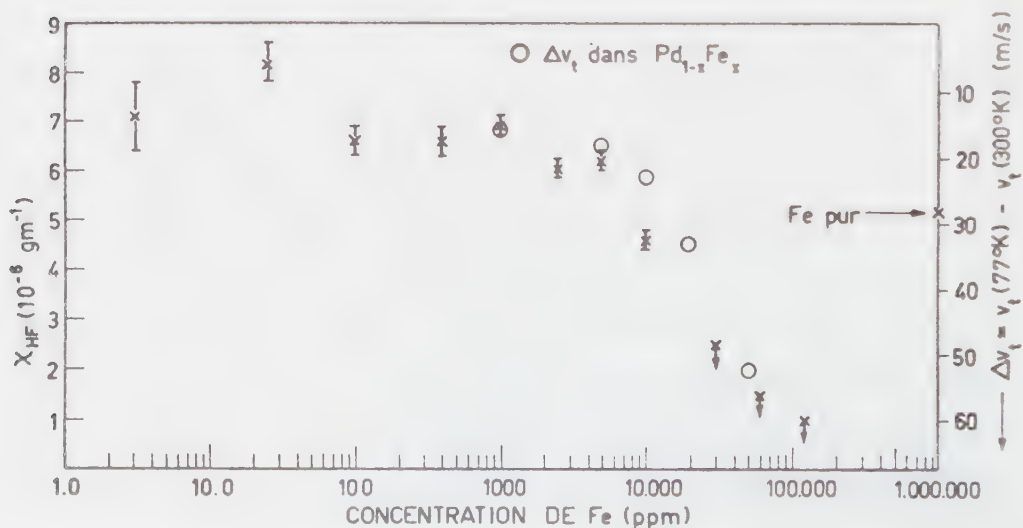


Fig. 88

La concordance des résultats donnés par ces deux méthodes fondamentalement différentes, est remarquable.

En fait, nous devrions comparer le Δv_t avec le $\Delta \chi_{HF}$ mais cela n'est pas possible car nous ne connaissons pas comment varie $\chi_{HF}(T)$.

Cependant, nous pouvons raisonnablement penser que si la susceptibilité tombe avec la concentration de Fe, sa variation avec la température doit diminuer d'autant.

Nos mesures permettent d'étendre les résultats du Fe dans le Pd à toute la série d'alliages Pd-Rh et Pd-Ag. La susceptibilité de bande doit diminuer rapidement à partir de 1 o/o de Fe, indépendamment de la composition de la matrice.

7.6. Le système Ni-Rh

Bucher⁵⁵⁾ a considéré la série complète d'alliages Ni-Rh par des mesures de chaleur spécifique et de susceptibilité magnétique avec une attention spéciale pour les alliages voisins de la concentration critique (62-63 o/o Ni) pour l'apparition du ferromagnétisme. A ces compositions critiques, il a trouvé une susceptibilité différentielle élevée et une augmentation du coefficient de chaleur spécifique comme le montre la figure 89.

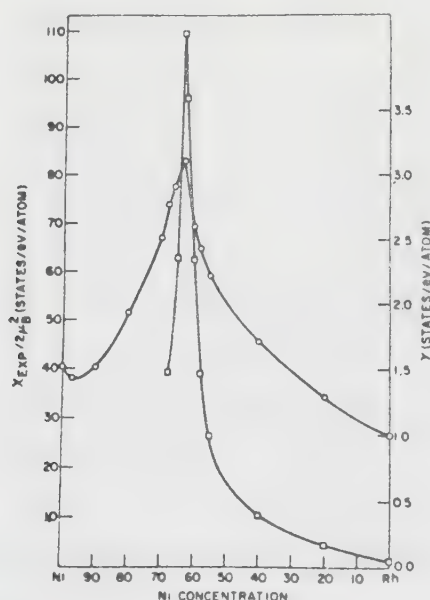


Fig. 89

Ces données ont été interprétées à l'aide d'une image de bande à fort échange en appliquant la théorie des paramagnons ou fluctuations de spins.

La vitesse du son étant sensible à la susceptibilité de bande, ce

système paraissait particulièrement intéressant pour y utiliser notre technique.

Nos résultats sont reportés sur la figure 90.

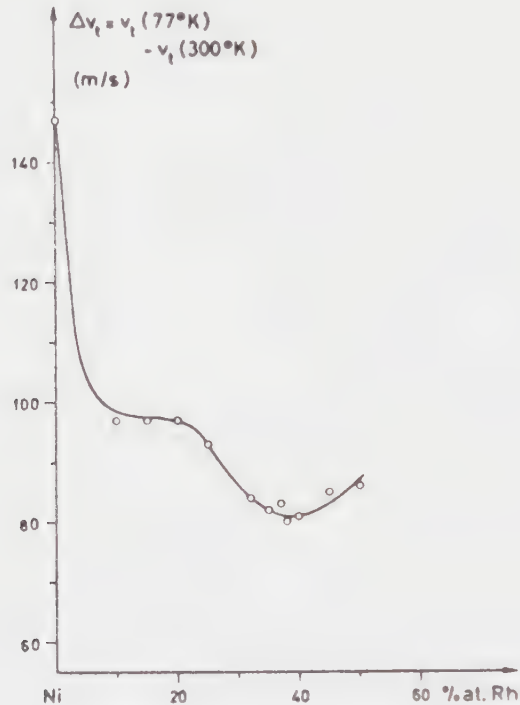


Fig. 90

La légère anomalie observée à la concentration critique peut mettre en évidence une variation de la susceptibilité de bande des alliages, mais la comparaison avec l'anomalie plus importante se manifestant dans les alliages de Pd s'avère délicate par le fait que dans le Ni-Rh le potentiel de déformation est plus faible et la surface de Fermi certainement différente de celle du Pd. Nous pouvons encore faire remarquer que les mesures en fonction de la température n'ont montré aucune anomalie du module élastique au point de Curie.

7.7. Les constantes élastiques d'alliages Pd-Rh et Pd-Ag monocristallins

Les résultats encourageants obtenus dans les alliages polycristallins nous ont incité à déterminer complètement les propriétés élastiques de ces alliages c'est à dire de faire des mesures sur des monocristaux. Pour cela, nous avons fait croître une série d'alliages monocristallins par la méthode décrite au chapitre 6 et mesuré les constantes élastiques par la technique d'excitation à l'aide de quartz décrite au chapitre 5. Toutes les vitesses en fonction de la température dans les polycristaux ont été calculées avec un coefficient de dilatation extrapolé à partir

des valeurs de la littérature. Afin de nous assurer que les effets observés ne sont pas du à une anomalie du coefficient de dilatation, J. Ortelli a mesuré ces coefficients à l'aide d'une technique capacitive sur les échantillons utilisés pour la mesure de vitesse du son. La figure 91 montre le domaine dans lequel se trouve tous les coefficients de dilatation linéaire des monocristaux que nous avons fait croître (de 10 o/o d'Ag à 20 o/o de Rh)

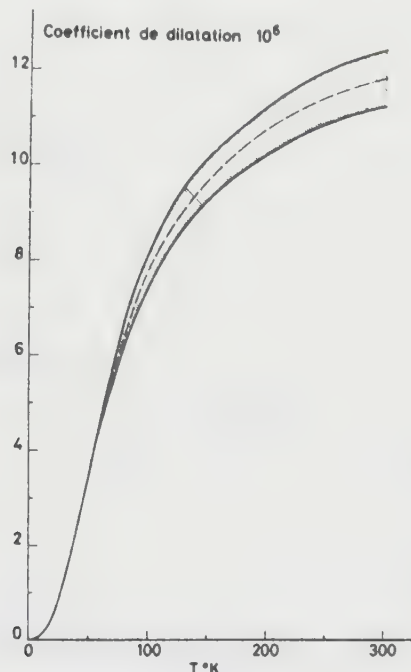


Fig. 91

La variation totale de longueur entre 300 et 0°K étant de l'ordre de 2 o/oo et la précision de mesure de l'ordre de 1 o/oo, on commet une erreur négligeable en prenant les coefficients donnés par la courbe en pointillé pour tous les échantillons.

La masse spécifique en fonction de la température est déterminée par pesée hydrostatique et les coefficients de la figure 91. Le tableau VIII donne les poids spécifiques mesurés à température ambiante.

Alliage	Pd ₉₀ Ag ₁₀	Pd ₉₈ Ag ₂	Pd	Pd ₉₉ Rh ₁	Pd ₉₅ Rh ₅	Pd ₈₀ Rh ₂₀
Masse spécifique [gr/cm ³]	11,93	11,99	12,01	12,02	12,05	12,11

Tableau VIII

Nous mesurons les 3 modes de propagation dans la direction (110) entre 4,2 et 300°K. Les relations avec les constantes élastiques sont données par les formules (104)

$$\rho v_l^2 = \frac{1}{2} (c_{11} + c_{12} + c_{44})$$

$$\rho v_{t_1}^2 = \frac{1}{2} (c_{11} - c_{12})$$

$$\rho v_{t_2}^2 = c_{44}$$

Les figures (92) à (98) présentent la synthèse des résultats de nos mesures. Les graphiques (95) à (98) sont calculés à partir des graphiques (92) à (94). Tous les calculs ont été fait par ordinateur à l'aide d'un programme conçu par J. Ortelli. En plus des constantes monocristallines, ce programme donne les constantes polycristallines calculées à l'aide des approximations du paragraphe 2.6. et la température de Debye calculée par les méthodes du paragraphe 2.8. La valeur des mesures peut être testée dans le cas du Pd qui a déjà été mesuré par Rayne⁴⁵⁾. L'écart des mesures est dans tous les cas inférieur à 1 o/o et le comportement en température est le même sauf que nous n'observons pas la remontée du mode longitudinal en-dessus de 200°K et ceci sur 2 monocristaux différents.

Sur le graphique (99) nous comparons les valeurs mesurées sur les échantillons polycristallins et les valeurs de l'état quasi-isotrope calculées à partir des constantes monocristallines. La concordance des résultats montre que l'effet observé sur les échantillons polycristallins n'était pas un effet de texture.

Température de Debye

Nous avons utilisé 4 approximations différentes pour calculer la température de Debye à T = 0

- a) Méthode de De Launay avec gaz d'électrons
- b) Méthode de Houston
- c) 1ère méthode de Zucker $(2G = G_{\max} + G_{\min})$
- d) 2ème méthode de Zucker $(G = \sqrt{G_{\max} \cdot G_{\min}})$

Les principes de ces méthodes sont exposées au paragraphe 2.8.

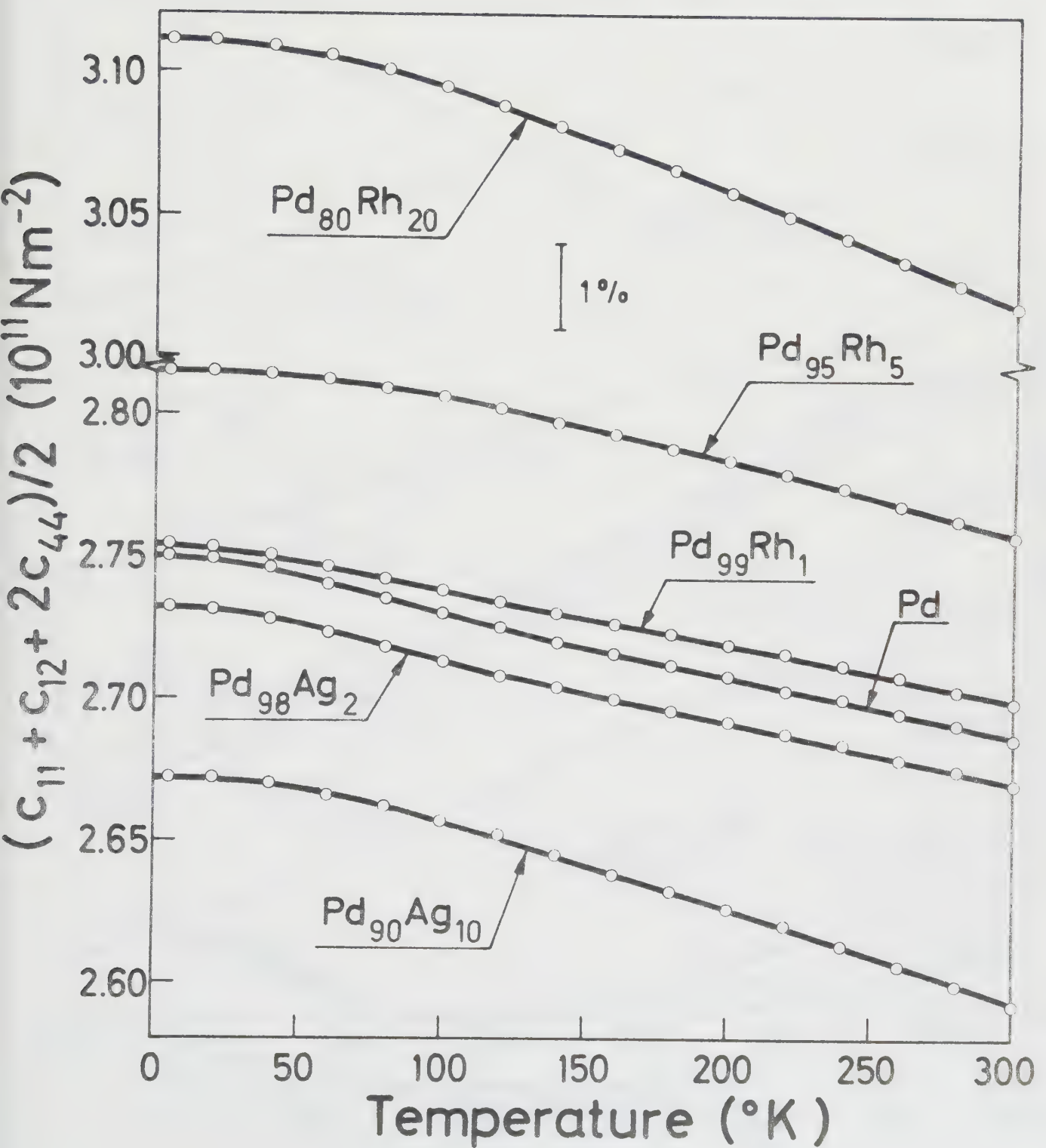


Fig. 92

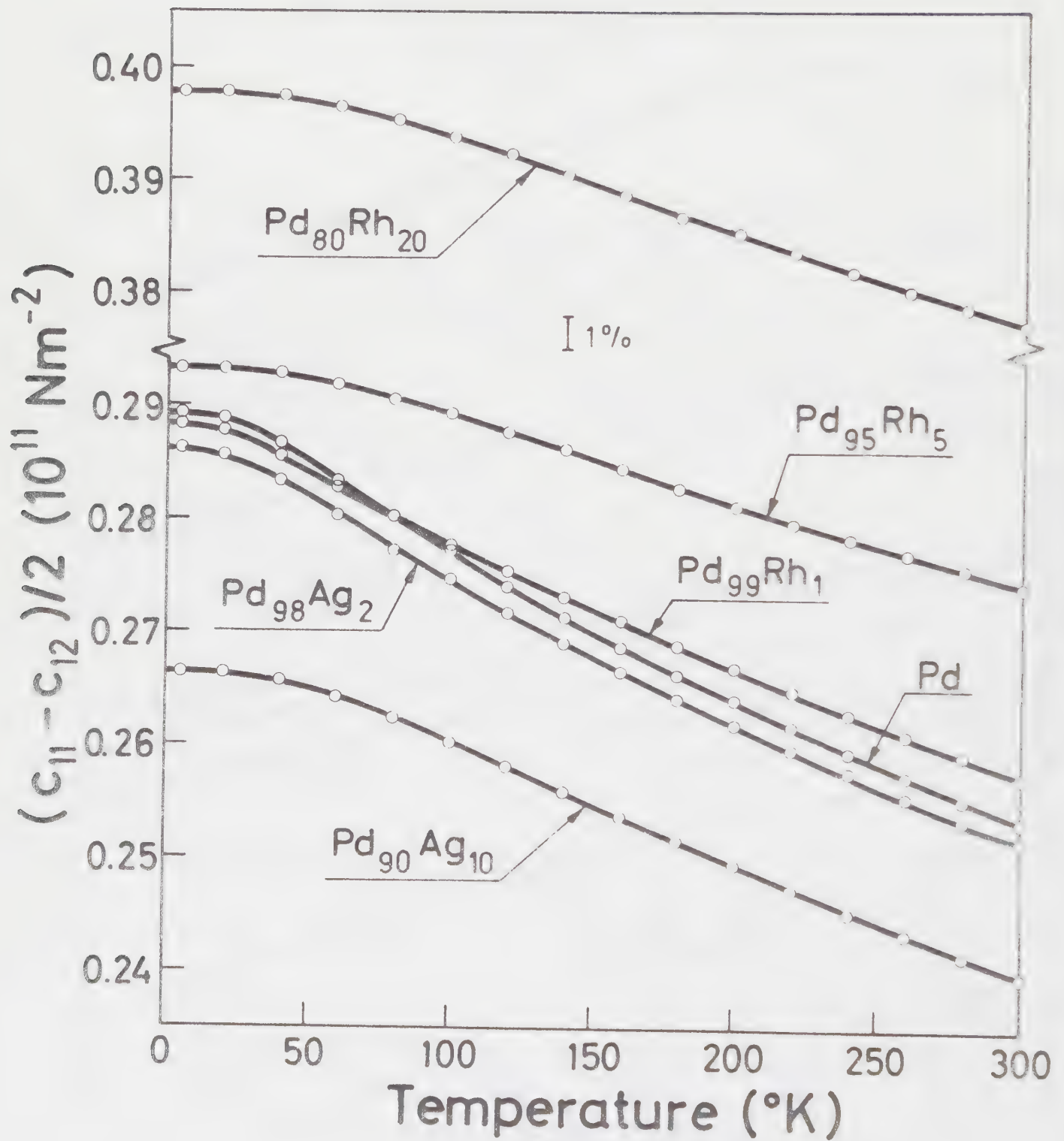


Fig. 93

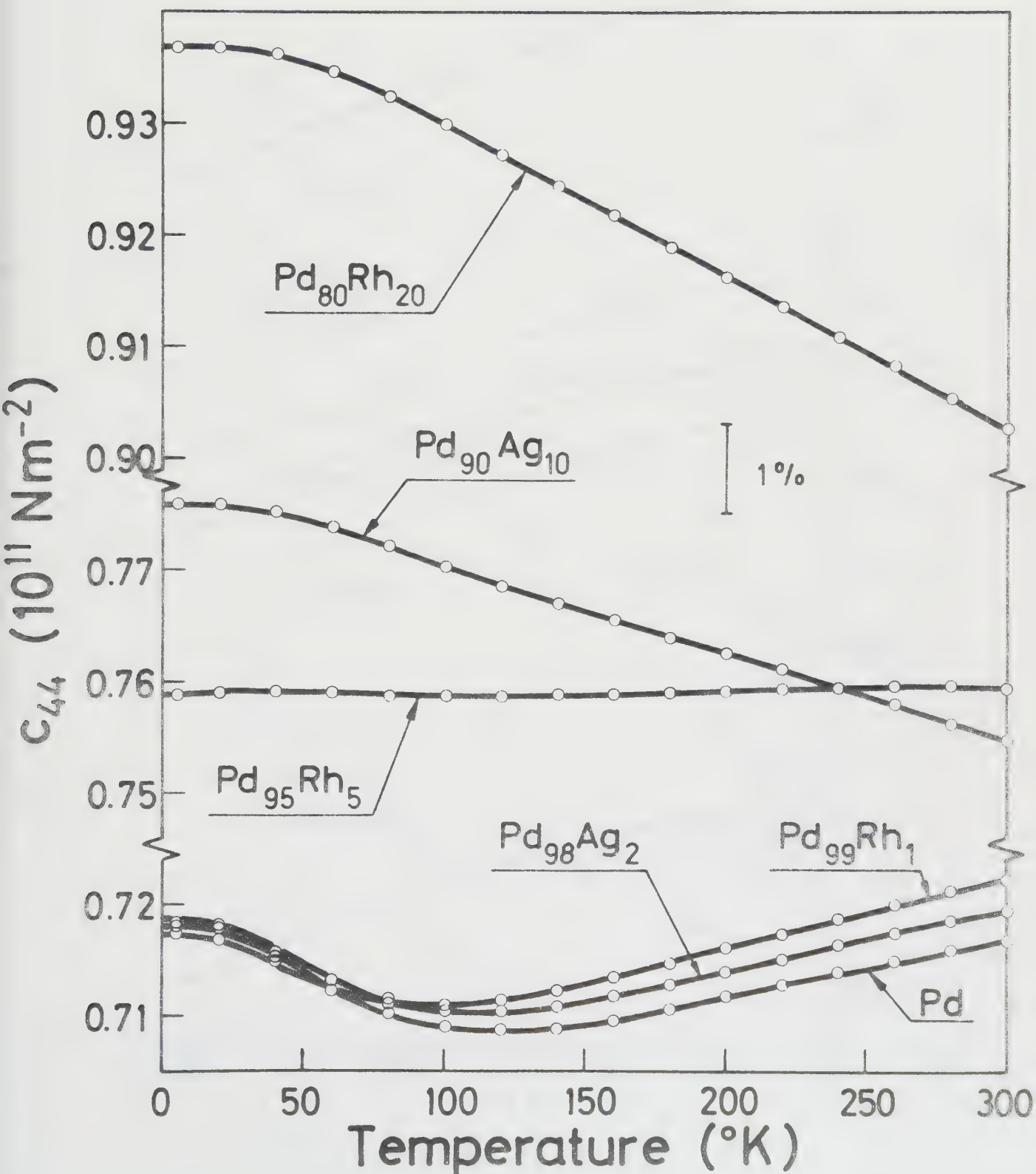


Fig. 94

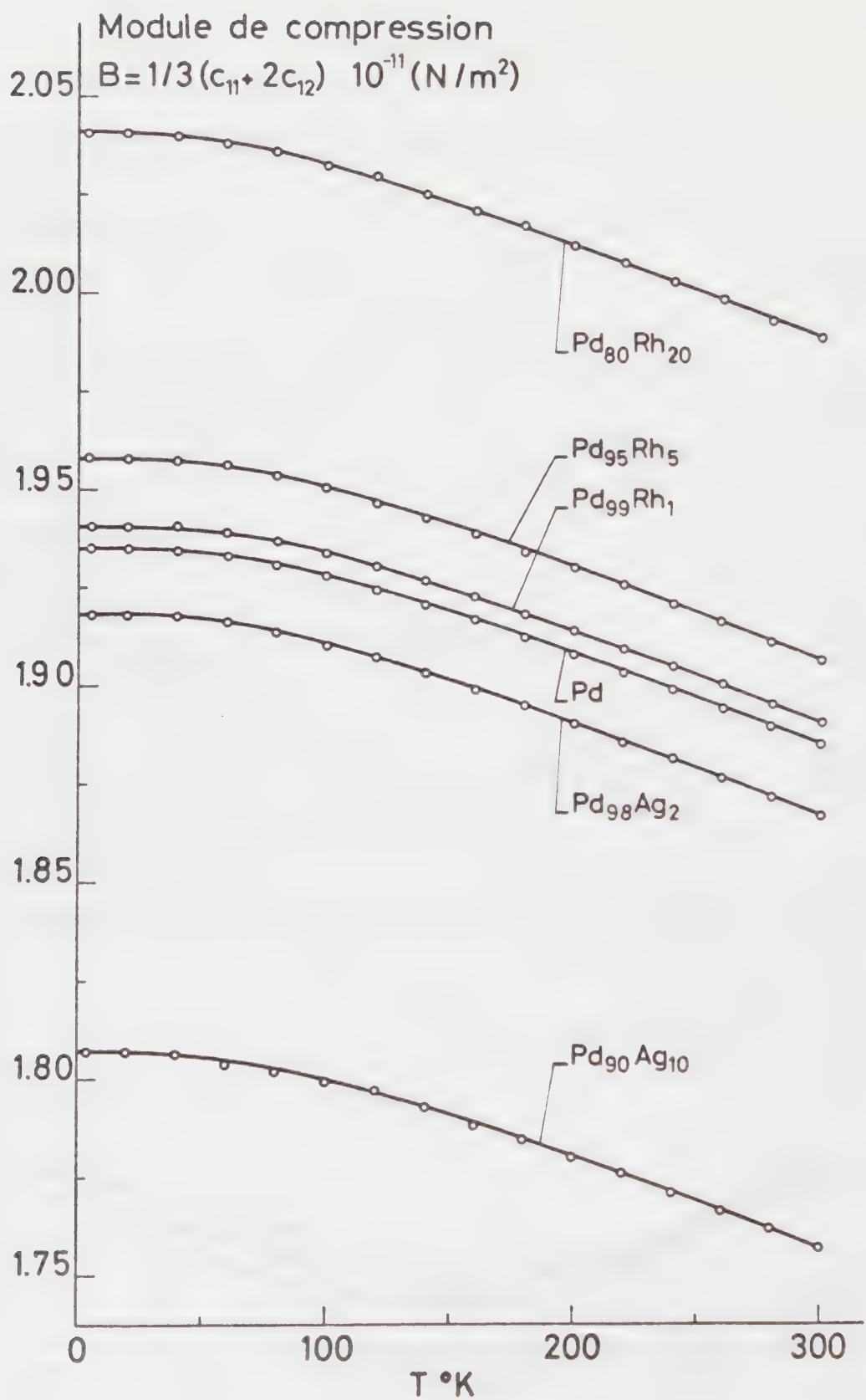


Fig. 95

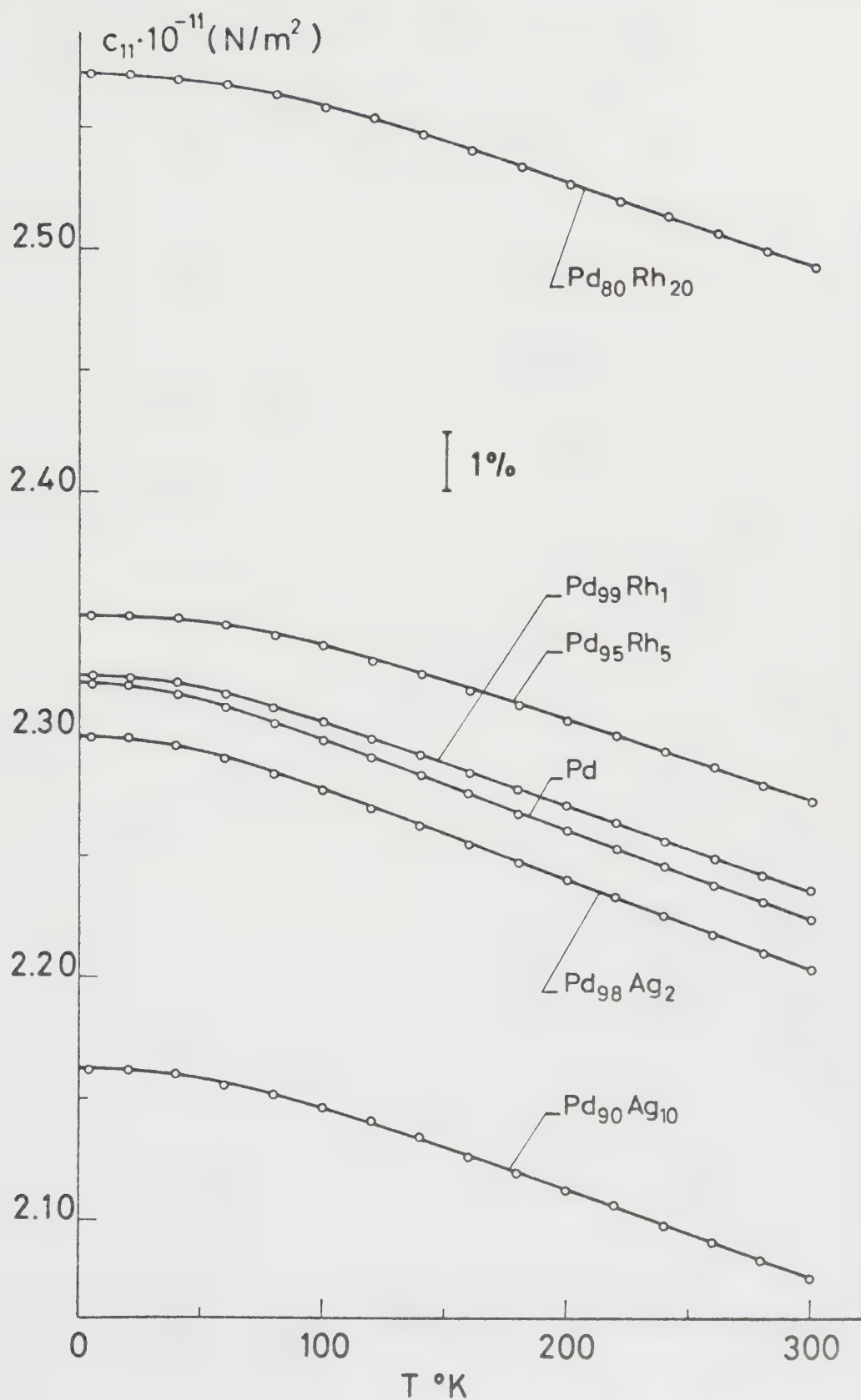


Fig. 96

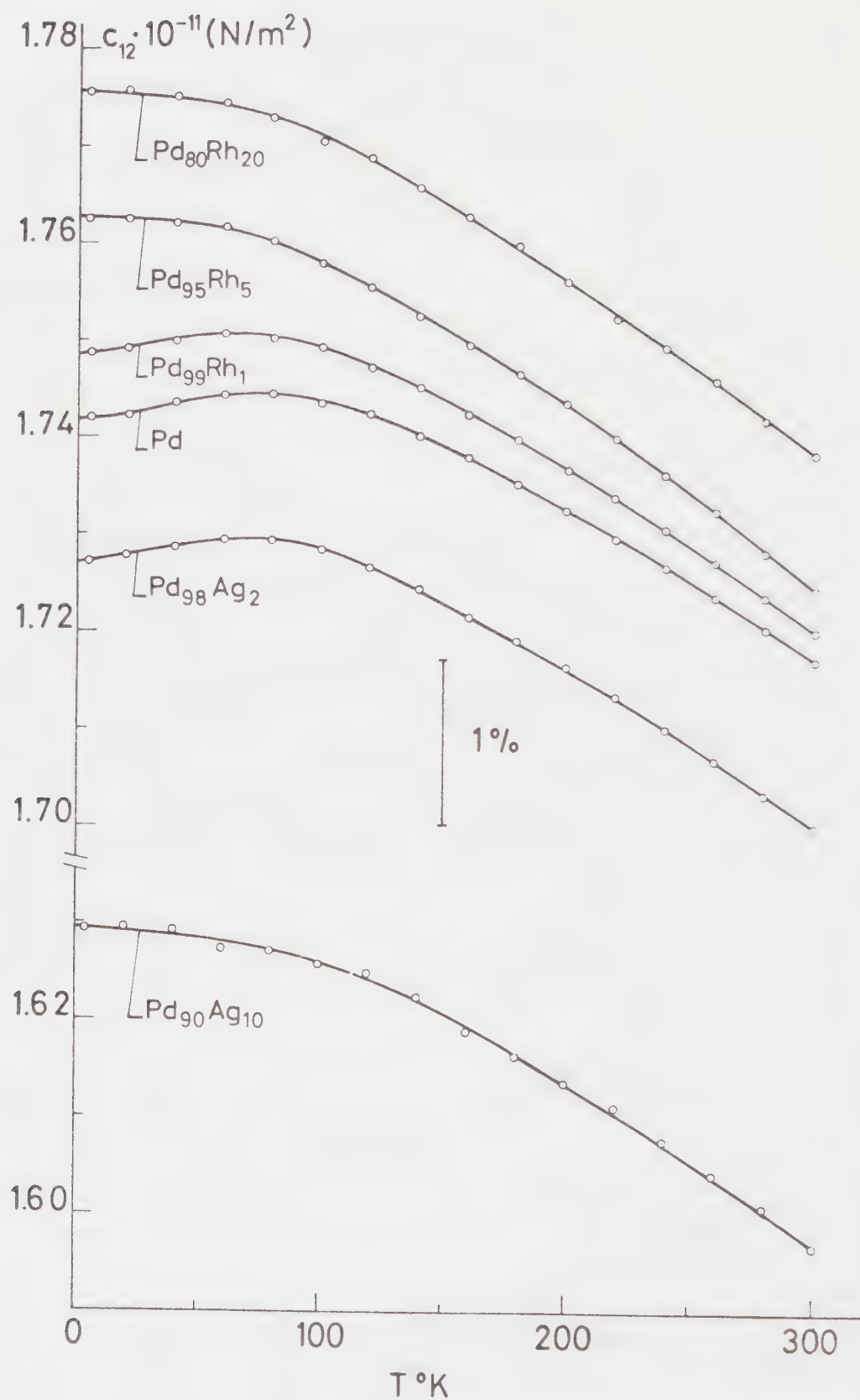


Fig. 27

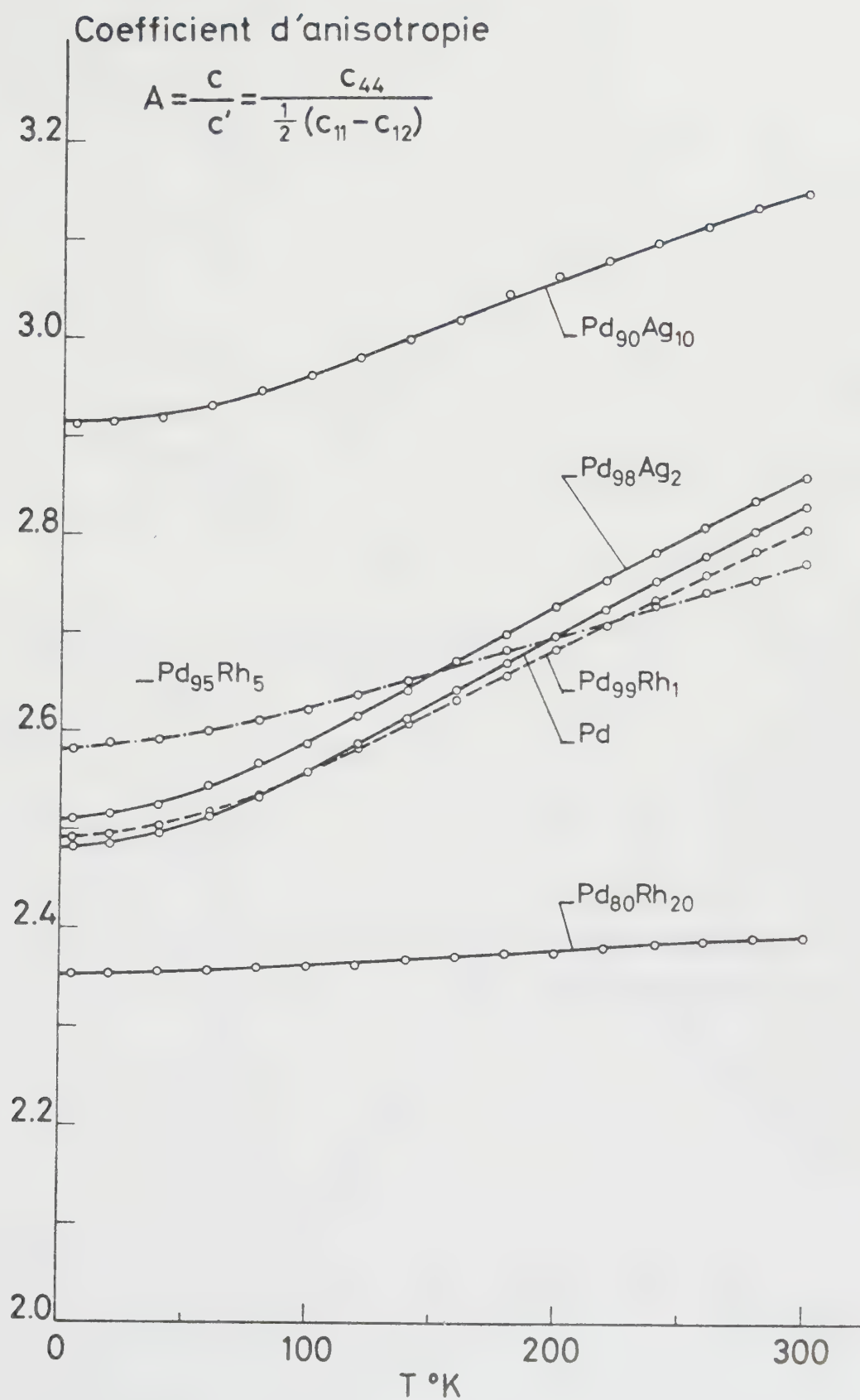


Fig. 98

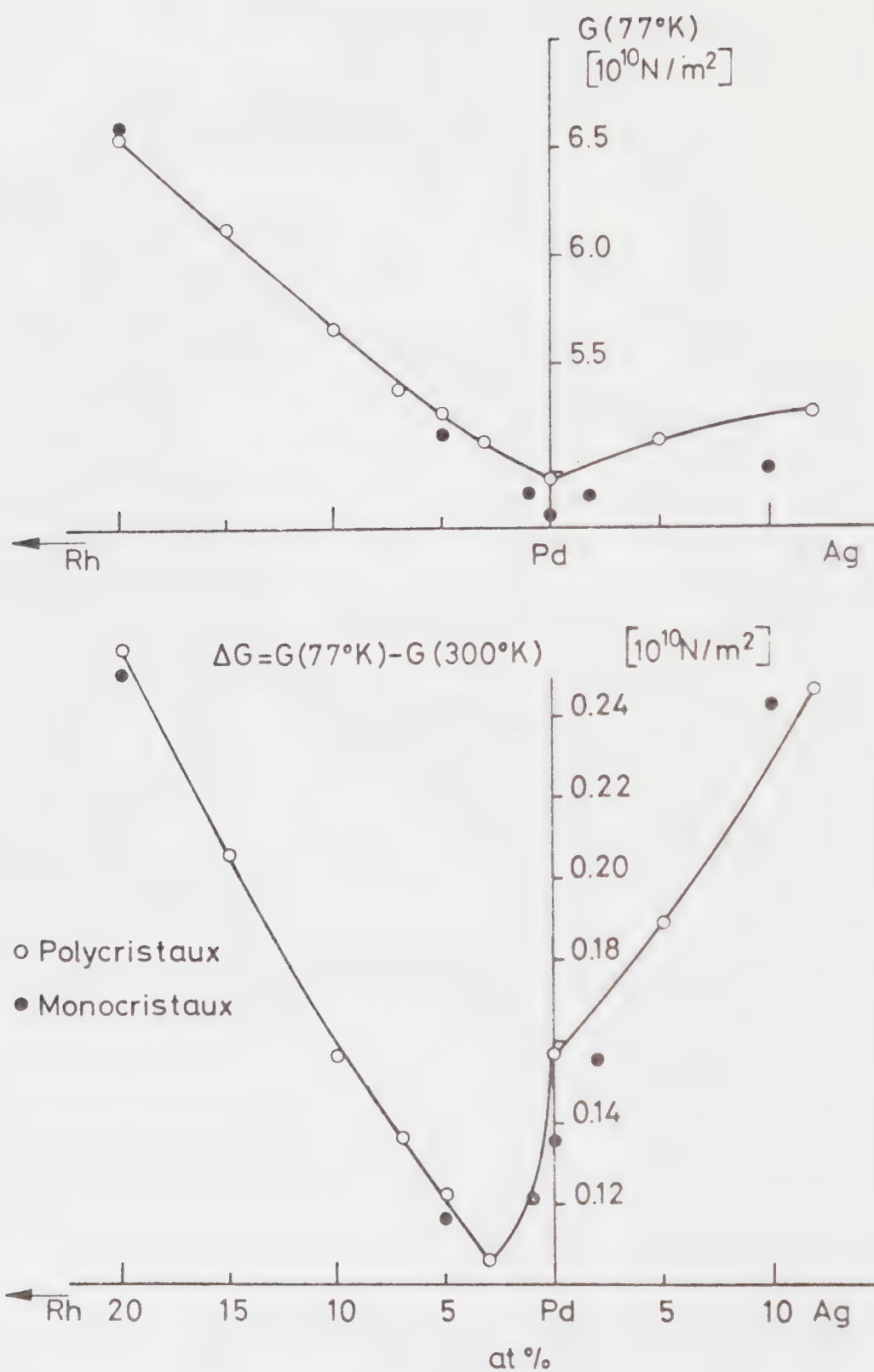


Fig. 99

Le tableau IX donne les températures de Debye donnée par les différentes approximations pour tous nos cristaux.

Alliage Méthode	Pd ₉₀ Ag ₁₀	Pd ₉₈ Ag ₂	Pd	Pd ₉₉ Rh ₁	Pd ₉₅ Rh ₅	Pd ₈₀ Rh ₂₀
De Launay	277	276	276	276	281	318
Houston	278	276	277	277	282	319
Zucker a)	282	279	279	279	285	321
Zucker b)	280	278	279	278	284	321

Tableau IX

L'accord entre les valeurs données par les différentes méthodes est bon mais nous avons une grave divergence avec les valeurs tirées des mesures calorimétriques de Budworth et al comme on peut le voir sur la figure 100a. Ne trouvant pas d'explication plausible à cet écart, A. Junod a mesuré la chaleur spécifique de notre échantillon polycristallin Pd₉₅Rh₅. La figure 100b montre le résultat de ses mesures ainsi que la droite dont la pente donne le résultat de Budworth. On voit que la chaleur spécifique dévie un peu de la loi $T + AT^5$ de sorte qu'on a une certaine erreur sur la température de Debye déduite de ces mesures. Néanmoins, il est certain que la valeur de Budworth est trop faible et les mesures de A. Junod confirment le résultat obtenu à partir de la vitesse du son. Il serait donc intéressant de mesurer la chaleur spécifique de l'ensemble de nos échantillons.

Comportement des constantes élastiques à $T = 0$ en fonction de la concentration de l'alliage

La figure 101 montre le comportement des constantes C , C' et B à température nulle, en fonction de la concentration de l'alliage. Aucune de ces constantes ne présente de singularité marquée pour la concentration magique Pd₉₅Rh₅.

La contribution des trous "d" au module de compression

$$B' = \frac{\beta^2 n_d'^2}{\chi}$$

prévoit un minimum de B pour cette concentration.

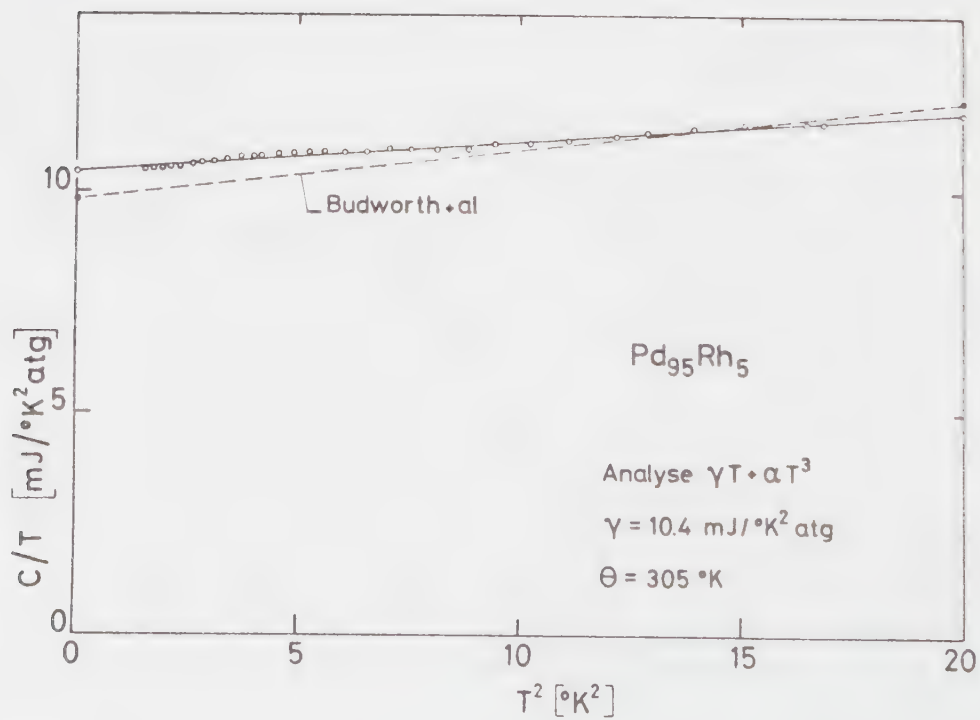
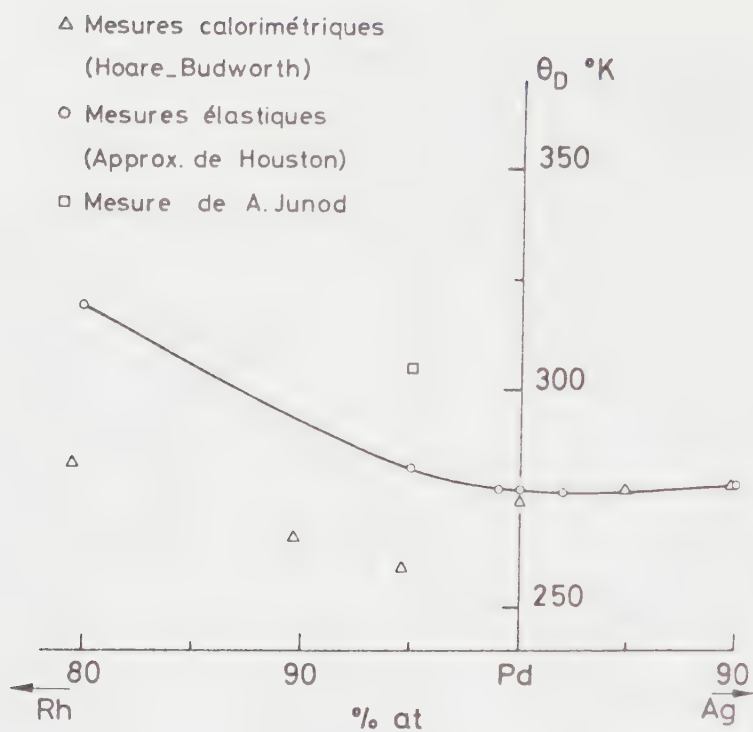


Fig. 10C

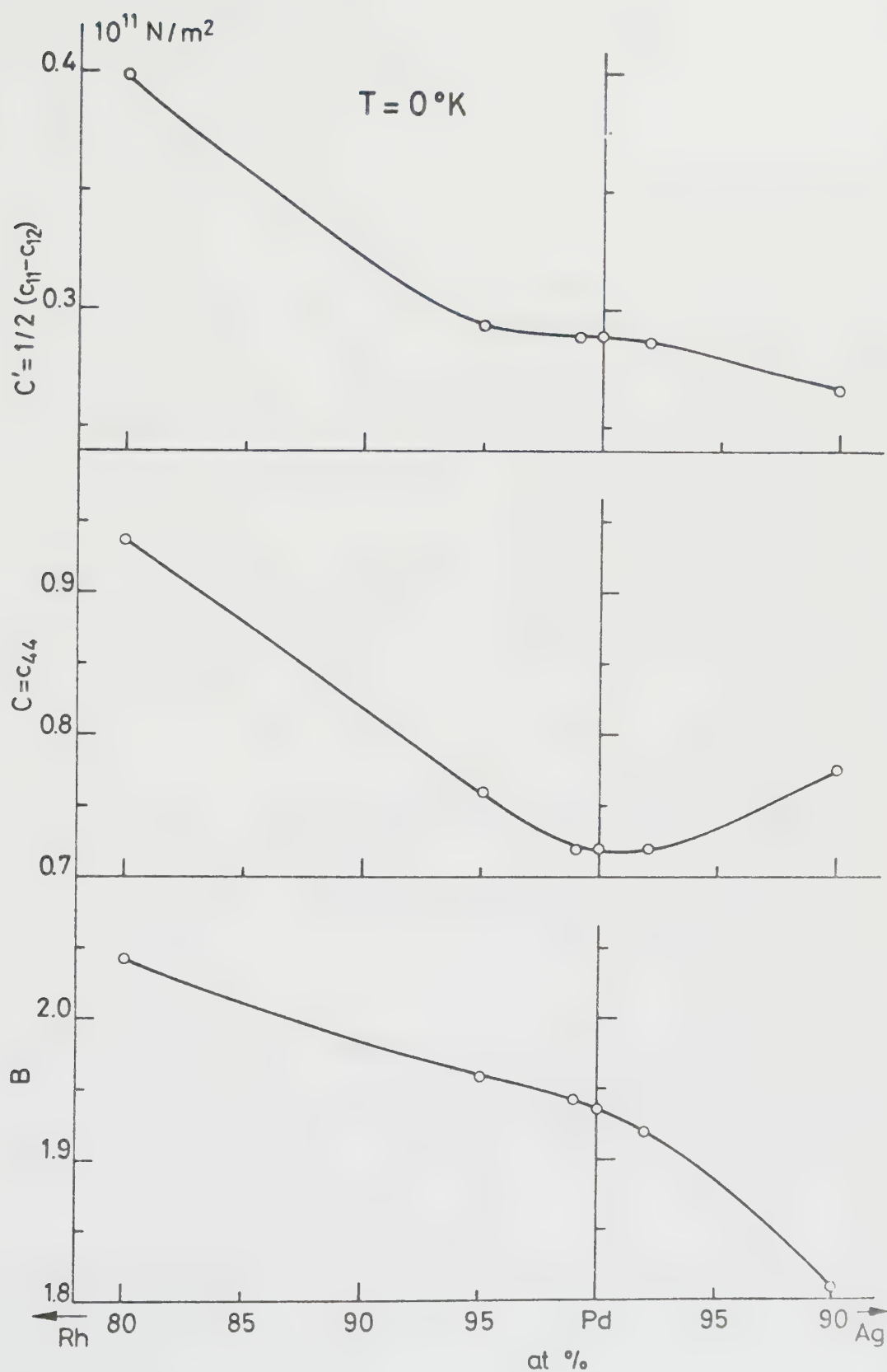


Fig. 101

Si nous introduisons les valeurs numériques (du Pd)

$$n'_d = 0,6 \text{ trou/atome}$$

$$\chi = 6,95 \cdot 10^{-6} \frac{\text{cm}^3}{\text{gr}}$$

on trouve

$$B' = 0,001 \cdot 10^{11} \frac{\text{N}}{\text{m}}$$

La variation de ce terme entre le Pd et l'alliage $\text{Pd}_{95}\text{Rh}_5$ est donc complètement cachée par la variation des autres contributions.

La courbe du module de compression a une allure analogue à celle du poids spécifique. Ceci confirme l'hypothèse que la contribution prépondérante est due à l'interaction entre les ions habillés de leurs couches complètes. Ce terme augmente très rapidement lorsque la distance entre les ions diminue.

Les 2 constantes de cisaillement ne présentent également pas de singularité marquée autour de l'alliage $\text{Pd}_{95}\text{Rh}_5$ par contre c_{44} a un minimum marqué au Pd. Le modèle du transfert de trous entre les faces carrées de la zone de Brillouin laisse prévoir un effet sur C' . Puisqu'il n'y a pas de trous sur les faces hexagonales, on n'attend en principe pas d'effet sur C. Le comportement très plat de C' autour du Pd peut être attribué à ce mécanisme. En effet, puisque C' augmente constamment entre l'Ag et le Rh, la contribution la plus importante doit être, comme pour le module de compression, l'interaction entre ions. Autour du $\text{Pd}_{95}\text{Rh}_5$, le mécanisme de transfert apporte une contribution négative qui atténue l'augmentation de l'interaction entre ions due à la diminution de distance.

Contrairement à C' et B, C augmente avec l'adjonction d'Ag dans le Pd. Nous ne savons pas jusqu'où augmente C parce que nous n'avons pas fait croître des monocristaux avec plus de 10 o/o d'argent. On peut cependant prévoir en examinant le module de cisaillement G (qui est mélange de C et C' avec prépondérance de C puisque $C > C'$) que C rediminue à partir de 60 o/o d'argent c'est à dire lorsque la bande est pleine. Ce comportement ne s'explique ni par notre modèle de transfert ni par le calcul récent de F. Ducastelle⁵⁶). Il peut être raisonnablement attribué à un phénomène de bande puisqu'il apparaît en même temps que les trous. De plus, des mesures de G sur un échantillon de Pt pur et un échantillon d'alliage $\text{Pt}_{90}\text{Au}_{10}$ nous ont montré qu'on a exactement le même phénomène dans la série isoélectronique Pt-Au. Une théorie de cet effet passe nécessairement par un calcul de struc-

ture de bande sous déformations ce qui actuellement entrepris par le groupe du Prof. Steinemann. Ces calculs montre qu'on a effectivement une contribution importante pour le c_{44} mais ne trouve pas de gain d'énergie pour C' .

Dérivées par rapport à la température

La figure 102 donne les dérivées par rapport à la température de B, C, C' et G, calculées à 300°K. Nous calculons ces grandeurs à haute température parce que la contribution du réseau est alors constante.

On remarque que $\frac{B}{T}$ est rigoureusement constant dans tout le domaine de concentration. Ce fait renforce encore notre hypothèse que l'interaction entre ions est responsable du module de compression de sorte que sa dérivée par rapport à la température ne dépend pas du remplissage de la bande. Par contre, les dérivées des modules de cisaillement en dépendent et, comme le prévoit notre modèle de transfert, c'est la dérivée de C' qui a une singularité au voisinage de l'alliage $Pd_{95}Rh_5$. Le comportement très anormal du c_{44} en fonction de la température n'est donc pas compris dans le cadre de notre théorie. Les informations apportées par nos mesures sur l'évolution de ce comportement singulier dans les alliages, permettront peut être un jour de l'interpréter.

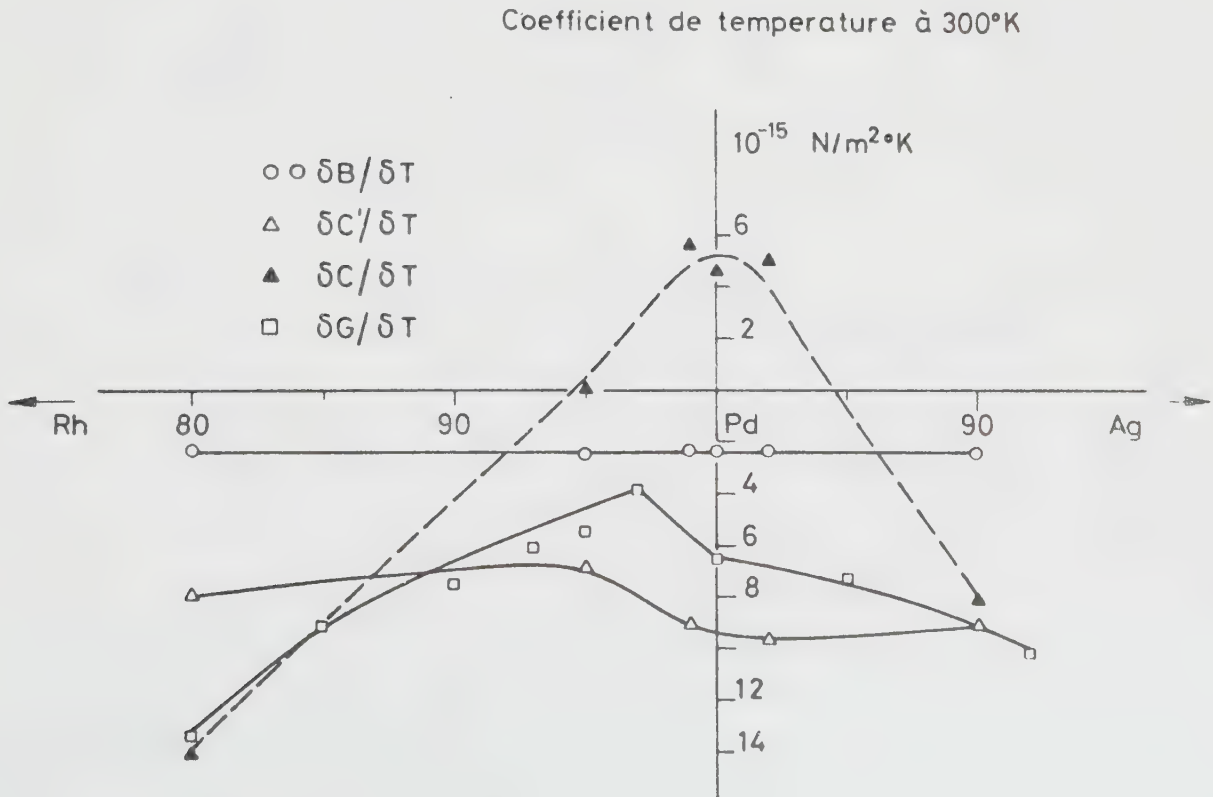


Fig. 102

Chapitre 8. Conclusions

Des mesures de constantes élastiques sur une série d'alliages Pd-Rh et Pd-Ag ont révélé une corrélation entre les dérivées par rapport à la température du module de cisaillement et de la susceptibilité magnétique. Une théorie simple permet de comprendre qualitativement cette relation mais n'explique pas tout les aspects du comportement des constantes mesurées.

Cette relation, qui s'est avérée être valable dans l'ensemble des métaux de transition, a été utilisée pour étudier la susceptibilité de bande des alliages Pd-Rh et Pd-Ag dopés avec des impuretés magnétiques. On trouve une concordance remarquable avec les résultats obtenus par des voies très différentes. Les variations des constantes élastiques observées dans la transition ferromagnétique de ces alliages dopés, présentent des singularités dont l'étude permettra peut-être de tirer des conclusions sur l'état des impuretés magnétiques dans ces matrices.

La croissance de monocristaux a nécessité la mise au point de techniques métallurgiques évoluées dont l'utilité pour d'autres recherches est incontestable.

Les mesures des constantes élastiques d'alliages Pd-Rh et Pd-Ag monocristallins, très partiellement interprétées, ouvrent la voie à des travaux théoriques qui permettront de mieux comprendre les propriétés élastiques des métaux de transition.

Genève, le 3 mars 1971

REFERENCES

- 1) Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, Gruppe III/Band 1
Springer-Verlag (1966)
- 2) R.F.S. Hearmon, Advances in Physics, 5, 323 (1956)
- 3) Landolt-Börnstein, IV. Band, 2. Teil, Bandteil b
Springer-Verlag (1964)
- 4) Landolt-Börnstein, IV. Band, 2. Teil, Bandteil c
Springer-Verlag (1965)
- 5) H.J. Mc Skimin, J. Acoust. Soc., 28, 484 (1956)
- 6) W.P. Mason, Physical Acoustics and the Properties of Solids
D. Van Nostrand (1958)
- 7) N.F. Mott & H. Jones, The Theory of the Properties of Metals and
Alloys, (New-York, 1958)
- 8a) D.Q. Betts, A.B. Bhatia and M. Wyman, Phys. Rev. 104, 37 (1956)
- 8b) J. De Launay, dans F. Seitz, Solid State Physics,
Vol. 2, 219 (1956)
- 9) K. Fuchs, Proc. Roy. Soc. A 153, 622 (1935)
- 10) E.M. Gyorgy and G.G. Harvey, Phy. Rev. 87, 861 (1952)
- 11) I.J. Zucker, J. Phy. C (Proc. Phys. Soc.) Ser.2, Vol 1, (1968)
- 12a) W.B. Daniels, Phys. Rev. 119, 1246 (1960)
- 12b) Bull. Am. Phys. Soc., 4, 131 (1959)
- 13) Y. Hiki, A.V. Granato, Phys. Rev., 144, 411 (1966)
- 14) G. Leibfried "Handbuch der Physik" 7/1 104.
Springer, Berlin, (1955)
- 15) M. Born and K. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices
(Clarendon Press, Oxford, 1954)
- 16) R.S. Leigh, Phil. Mag. 42, 139 (1951)
- 17) R.E. and C.S. Smith, Schmunk, J. Phys. Chem. Solids 9, 100, (1959)
- 18) O Belmahi, M. Merk, E. Perréard, M. Peter, E. Walker et J. Schrieffer
Helv. Phys. Acta 39, 337, (1966)
- 19) Ø. Fischer, M. Peter, et S. Steinemann
Helv. Phys. Acta 42, 459, (1969)
- 20) Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen II Band, Eigenschaften
der Materie 9 Teil, Magnetische Eigenschaften 1
Springer Verlag, (1962)
- 21) C.A. Swenson, J. Phys. Chem. Solids 27, 33 (1966)
- 22) R.I. Beecroft and C.A. Swenson, J. Phys. Chem. solids 18, 329 (1961)

- 23) C.E. Monfort and C.A. Swenson, J.Phys. Chem. solids 26, 291 (1965)
- 24) E.J. Gutmann and J. Trivisonno, J. phys. Chem. solids 28, 805, (1967)
- 25) C. Kittel, Introduction a la Physique de l'Etat Solide, 245
Dunod Université, (1970)
- 26) E. Wigner and F. Seitz, Phys. Rev. 43, 804 (1933)
- 27) M. Hansen, "Constitution of binary alloys," Mc. Graw Hill (1958)
- 28) F.E. Hoare and B. Yates, Proc. Roy. Soc. A 240, 42, (1957)
- 29) D.W. Budworth, F.E. Hoare and Preston,
Proc. Roy. Soc. ,A 257, 250 (1960)
- 30) F.E. Hoare, J.C. Matthews and J.C. Walling,
Proc. Roy. Soc., A 216, 502 (1953)
- 31) J.A. Seitschik, V. Jaccarino and J.H. Wernick
Phy. Rev. 138, A 148 (1965)
- 32) W. Treutmann, Inaugural Dissertation, Marburg (1968)
- 33) R.P. Elliot, Constitution of binary alloys, First supplement,
Mc Graw-Hill (1965)
- 34) R. Truell, Ultrasonic methods in solid state physics
Academic Press (1969)
- 35) J.S. Koehler, "imperfections in nearly perfect crystals", 197
Wiley, New-York (1952)
- 36) A. Granato and K. Lücke, J. Appl. Phys. 27, 583 (1956)
- 37) P.C. Watermann, Phys, Rev. 113, 1240 (1959)
- 38) D. Maeder, communication privée
- 39) R.E. Honig, Vapor pressure data for the liquid and solid elements
RCA (1962)
- 40) Seybolt, J.E. Burke, Experimental Metallurgy, John Wiley (1953)
- 41) G. Arthur and J.H. Priest, J. Sci. Inst. 43, 364, (1966)
- 42) E.D. Albrecht AB Metal Digest, (publié par Buhler Ltd 1970)
- 43) O. Belmahi , thèse
- 44) Handbook of Physics and Chemistry, 30th edition, (1947)
- 45) J.A. Rayne, Phys. Rev., 118, 1545, (1960)
- 46) J.R. Neighbours and G.A. Alers, Phys. Rev. 111, 707, (1958)
- 47) S. Steinemann, communication privée
- 48) J.J. Vuillemin, Phys. Rev. 144, 396, (1966)
- 49) N.E. Alekscevskii, G.E. Karstens et V.V. Mozhaev, Soviet Phys.
JETP 19, 1333, (1964)
- 50) A.J. Freeman, A.M. Furdyna et J.O. Dimnock, J.Appl.Phys. 37, 1256 (1966)
- 51) O. Krogh Andersen, Phys.Rev. B 2, 889, (1970)

- 52) B.T. Matthias, M Peter, H.J. Williams, A.M. Clogston, E. Corenzwit
and R.C. Sherwood, Phys.Rev.Letters 5, 542 (1960)
- 53) G.G. Low and T.M. Holden, Proc.Phys.Soc. 89, 119, (1966)
- 54) S. Foner, J.Appl.Phys. 39, 411, (1968)
- 55) E. Bucher, W.F. Brinckman, J.P. Maita and H.J. Williams,
Phys.Rev.Letters 18, 1125, (1967)
- 56) F. Ducastelle, à paraître.

